Izotermna termogravimetrijska analiza poli(etilen-oksida)

Skorić, Petra

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:235154

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

IZOTERMNA TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA POLI(ETILEN-OKSIDA)

ZAVRŠNI RAD

PETRA SKORIĆ
Matični broj: 796

Split, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ: KEMIJSKA TEHNOLOGIJA
SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

IZOTERMNA TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA POLI(ETILEN-OKSIDA)

ZAVRŠNI RAD

PETRA SKORIĆ
Matični broj: 796

Split, rujan 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY: CHEMICAL TECHNOLOGY
ORIENTATION: CHEMICAL ENGENEERING

ISOTHERMAL THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF POLY(ETHYLENE OXIDE)

BACHELOR THESIS

PETRA SKORIĆ
Parent number:796

Split, September 2018

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij Kemijska tehnologija, smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 30.10.2017.

Mentor: prof. dr. sc. Matko Erceg

IZOTERMNA TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA POLI(ETILEN-OKSIDA)

Petra Skorić, 796

Sažetak:

Provedena je kinetička analiza izotermne toplinske razgradnje poli(etilen-oksida) različitih molekulnih masa, primjenom eksperimentalnih podataka dobivenih izotermnom termogravimetrijskom analizom.

Primjenom integralne "*model-free*" izokonverzijske metode utvrđeno je da za široko područje konverzija aktivacijska energija (E) ne ovisi o konverziji, što ukazuje na jednostupanjski proces.

Kinetički model $f(\alpha)$, aktivacijska energija (E) i predeksponencijalni faktor (A) određeni su za svaki uzorak primjenom krivulja reduciranog vremena (RTP). Točni matematički izrazi kinetičkog modela dobiveni su usuglašavanjem s eksperimentalnim podacima.

Kinetička analiza je provedena i primjenom Netzch Thermokinetics programa. Ovako dobiveni kinetički parametri E, A i $f(\alpha)$ se jako dobro podudaraju ranije izračunatim kinetičkim parametrima primjenom "*model free"* i RTP metode što ukazuje na ispravnost postupka provedene kinetičke analize.

Ključne riječi: kinetička analiza, poli(etilen-oksid), toplinska razgradnja, izotermna termogravimetrija

Rad sadrži: 47 stranica, 22 slike, 12 tablica, 23 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić, predsjednik
2. Doc. dr. sc. Zvonimir Marijanović, član
3. Prof. dr. sc. Matko Erceg – član, mentor

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i eletroničkom (pdf format) obliku pohranjen u knjižnici Kemijsko–tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study: Chemical Technology, Orientation: Chemical Engineering

Scientific area: Technical Sciencies
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 21
Mentor: Matko Erceg, PhD, full prof.

ISOTHERMAL THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF POLY(ETHYLENE OXIDE)

Petra Skorić, 796

Abstract:

Kinetic analysis of isothermal thermal degradation of poly(ethylene oxide) of different molecular masses, using experimental data obtained by isothermal thermogravimetric analysis was performed.

Using the integral "*model-free*" isoconversional method, it was found that for the broad area of conversion, the activation energy (*E)* does not depend on the conversion, which indicates a one-stage process.

Kinetic model $f(\alpha)$, activation energy (E), and predexponential factor (A) are determined for each sample by applying a reduced time curve (RTP). The exact mathematical expressions of the kinetic model were obtained by comparison with the experimental data.

Kinetic analysis was also carried out using the Netzch Thermokinetics program. The Thus obtained kinetic parameters E, A and $f(\alpha)$ are very well matched with the results already obtained by the model free isoconversional and RTP methods, which indicates the correctness of the kinetic analysis procedure.

Keywords: kinetic analysis, poly(ethylene oxide), thermal decomposition, isothermal thermogravimetry

Thesis contains: 47 pages, 22 figures, 12 tables, 23 references

Original in: Croatian Defence

Committee:

1. Nataša Stipanelov Vrandečić, PhD, full professor, chair person
2. Zvonimir Marijanović, PhD, assistant professor, member
3. Matko Erceg, PhD, full professor, supervisor

Defence date:

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Matka Ercega, u razdoblju od veljače do rujna 2018. godine.

Zahvaljujem svima koji su mi na bilo koji način pomogli prilikom izrade ovog rada. Posebno se zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Matku Ercegu i svim članovima Zavoda za organsku tehnologiju.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

a) Provesti izotermnu razgradnju uzoraka poli(etilen-oksida) različitih molekulnih masa pri četiri različite temperature u trajanju od 60 minuta.
b) Do temperature izotermne razgradnje uzorke zagrijavati brzinom od 100 °C min^{-1}.
c) Provesti kinetičku analizu procesa izotermne razgradnje uzoraka poli(etilen-oksida) različitih molekulnih masa primjenom *model-free* izokonverzijske metode, krivulja reduciranog vremena (RTP) te Netzch Thermokinetics programa.
d) Usporediti dobivene rezultate.

SAŽETAK

Provedena je kinetička analiza izotermne toplinske razgradnje poli(etilen-oksida) različitih molekulnih masa, primjenom eksperimentalnih podataka dobivenih izotermnom termogravimetrijskom analizom.

Primjenom integralne "*model-free*" izokonverzijske metode utvrđeno je da za široko područje konverzija aktivacijska energija (*E*) ne ovisi o konverziji, što ukazuje na jednostupanjski proces.

Kinetički model $f(\alpha)$, aktivacijska energija (*E*) i predeksponencijalni faktor (*A*) određeni su za svaki uzorak primjenom krivulja reduciranog vremena (RTP). Točni matematički izrazi kinetičkog modela dobiveni su usuglašavanjem s eksperimentalnim podacima.

Kinetička analiza je provedena i primjenom Netzch Thermokinetics programa. Ovako dobiveni kinetički parametric *E*, *A* i $f(\alpha)$ se jako dobro podudaraju ranije izračunatim kinetičkim parametrima primjenom "*model free"* i RTP metode što ukazuje na ispravnost postupka provedene kinetičke analize.

Ključne riječi: kinetička analiza, poli(etilen-oksid), toplinska razgradnja, izotermna termogravimetrija

SUMMARY

Kinetic analysis of isothermal thermal degradation of poly(ethylene oxide) of different molecular masses, using experimental data obtained by isothermal thermogravimetric analysis was performed.

Using the integral "*model-free*" isoconversional method, it was found that for the broad area of conversion, the activation energy (*E)* does not depend on the conversion, which indicates a one-stage process.

Kinetic model $f(\alpha)$, activation energy (*E*), and predexponential factor (*A*) are determined for each sample by applying a reduced time curve (RTP). The exact mathematical expressions of the kinetic model were obtained by comparison with the experimental data.

Kinetic analysis was also carried out using the Netzch Thermokinetics program. The Thus obtained kinetic parameters *E*, *A* and $f(\alpha)$ are very well matched with the results already obtained by the model free isoconversional and RTP methods, which indicates the correctness of the kinetic analysis procedure.

Keywords: kinetic analysis, poly(ethylene oxide), thermal decomposition, isothermal thermogravimetry

SADRŽAJ

UVOD 1
1. OPĆI DIO 2
1.1. POLIMERI 2
1.1.1. PODJELA POLIMERA 2
1.1.2. UPOTREBA POLIMERA 4
1.2. POLI (ETILEN-OKSID) 5
1.2.1. SINTEZA POLI(ETILEN-OKSIDA) NISKE MOLEKULSKE MASE 7
1.2.2. SINTEZA POLI(ETILEN-OKSIDA) VISOKE MOLEKULSKE MASE 8
1.3. TOPLINSKA SVOJSTVA POLIMERNIH MATERIJALA 9
1.4. TOPLINSKA RAZGRADNJA POLIMERA 13
1.4.1. TOPLINSKA RAZGRADNJA PEO 14
1.5. TERMOGRAVIMETRIJA 14
1.6. KINETIČKA ANALIZA 15
1.6.1. KINETIČKA ANALIZA PROCESA TOPLINSKE RAZGRADNJE POLIMERA 16
2. EKSPERIMENTALNI DIO 21
2.1. MATERIJALI 21
2.2. PRIPREMA UZORAKA ZA ANALIZU 23
2.3. METODA RADA I APARATURA 23
3. REZULTATI 26
3.1. IZOTERMNA TERMOGRAVIMETRIJSKA RAZGRADNJA 26
3.2. KINETIČKA ANALIZA PROCESA IZOTERMNE TOPLINSKE RAZGRADNJE 28
4. RASPRAVA 42
5. ZAKLJUČAK 45
6. LITERATURA 46

UVOD

Polimerni materijali ubrajaju se među najvažnije tehničke materijale današnjice, a njihova proizvodnja i primjena je u stalnom porastu. Trenutno postoji preko 30 000 raznih prirodnih i sintetskih polimernih materijala. Najviše se rabe kao konstrukcijski materijali i upotrebljavaju se svuda gdje i konvencionalni materijali – metali, drvo, keramika, staklo... U usporedbi s njima pokazuju određena poboljšana svojstva. Tako npr. ne hrđaju kao metali, ne razbiju se lako kao staklo, prema vlazi su otporniji od papira. Smatra se da je već danas gotovo 20 % plastike nemoguće zamijeniti alternativnim materijalima. Danas se proizvodi više od 50 temeljnih vrsta polimera, a glavninu čine različiti tipovi polietilena (29,7%), polipropilen (19,3%), poli(vinil-klorid) (10%), polistiren (6,7) i poli(etilen-tereftalat) (7,4 %).[1]

Plastično doba, kako je popularno nazvana druga polovina 20. stoljeća, produženo je i na 21. stoljeće. Zbog svojih specifičnih svojstava polimeri imaju sve širi raspon primjene. Zahvaljujući njima i razvoju novih tehnologija omogućeno je stvaranje novih proizvoda čime se uvelike promijenila i unaprijedila svakodnevica čovijeka.

Na primjenu polimera utječu njegova fizikalno-kemijska svojstva. Toplinska postojanost polimera određuje se preko toplinske razgradnje. Razgradnja je svaki process koji dovodi do pogoršanja jednog ili većeg broja svojstava polimera. Na tijek razgradnog procesa utječu: kemijski sastav polimera, strukturne veličine poput molekulske mase, konfiguracije, konformacije, granatosti, umreženosti, nadmolekulska struktura, energija kemijskih veza te prisutnost reaktivnih skupina.

Toplinska svojstva polimera se određuju termoanalitičkim metodama, a u ovom radu je primjenjivana izotermna termogravimetrijska analiza kojom je mjerena promjena mase uzoraka pri zadanoj temperaturi u jedinici vremena.

1. OPĆI DIO

1.1. POLIMERI

Pojam *polimer* uveo je 1883. švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius za kemijske spojeve jednakog sastava, a različite molekulne mase. Potječe od grčke riječi *πολy* (poli, što znači "mnogo, više") i μέρος (meros, što znači "dio"). [2]

Polimeri su visokomolekulni spojevi koji nastaju povezivanjem velikog broja niskomolekularnih spojeva, monomera, kovalentnim kemijskim vezama. Monomer je mala molekula koja procesom polimerizacije daje polimer, a mer je ponavljajuća jedinica u makromolekuli.

Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj niskomolekulski spojevi, monomeri, međusobnim povezivanjem kovalentnim vezama tvore makromolekule. Svaka molekula monomera mora imati barem jednu dvostruku vezu ili dvije funkcionalne skupine (di-alkoholi, di-kiseline, di-amini, aminokiseline). Adicijskom ili lančanom polimerizacijom uz "otvaranje" dvostrukih veza nastaju adicijski ili lančani polimeri dok kondezacijskom ili stupnjevitom polimerizacijom, tj. reakcijom funkcionalnih skupina monomera nastaju kondenzacijski ili stupnjeviti polimeri. Prosječni broj ponavljanih jedinica (mera) u makromolekuli se naziva prosječni stupanj polimerizacije. On mora biti dovoljno velik da se smanjenjem ili povećanjem za jednu ponavljanu jedinicu većina svojstava polimera značajno ne mijenja.[3] Maksimalan stupanj polimerizacije za makromolekule nije ograničen.[4]

1.1.1. PODJELA POLIMERA

Polimeri se mogu podijeliti prema različitim kriterijima. Prema podrijetlu ih dijelimo na prirodne i sintetske, prema reakcijskom mehanizmu nastajanja na stupnjevite (kondenzacijske) i lančane (adicijske), prema vrsti ponavljanih jedinica na hopolimere i kopolimere, prema oblicima makromolekule na linearne, granate i umrežene, te prema primjenskim svojstvima na poliplaste (plastomeri i duromeri), elastomere (gume), vlakna te funkcionalne polimere (premazi, ljepila...). S praktične (industrijske) točke gledišta jednu

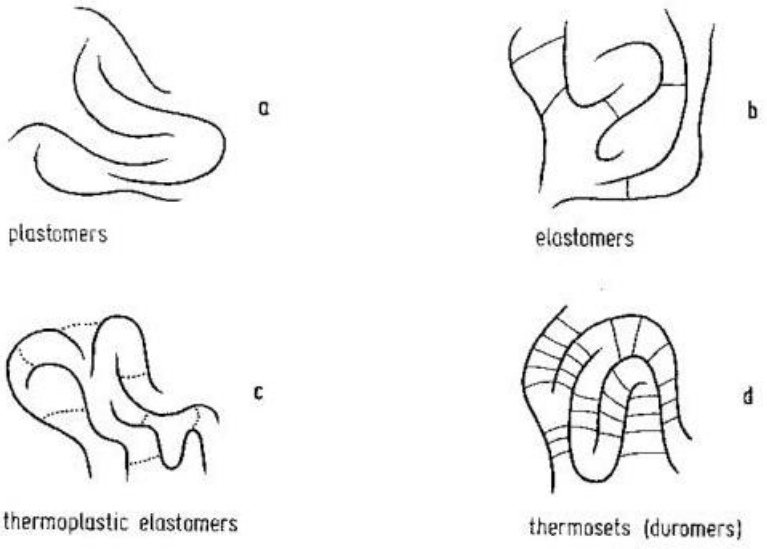
od najvažnijih osobina polimera predstavlja njihovo ponašanje pri zagrijavanju (hlađenju), pa ih obzirom na to dijelimo na plastomere, duromere, elastomere i elastoplastomere. [2]

Plastomeri su sintetski polimerni materijali građeni od ravnolančanih ili granatih makromolekula. Topljivi su i taljivi. Zagrijavanjem do temperature mekšanja ili taljenja kemijska im se struktura ne mijenja, već samo agregatno stanje. Mogu se oblikovati u željene oblike, a izvrsna osobina plastomera je što ih se može uzastopno smekšavati i skrućivati, a da se pri tom osnovna svojstva bitno ne mijenjaju. Postoje amorfni i kristalasti plastomeri. Ako je više amorfne faze, onda su fleksibilniji i obradiviji, a ako je više kristalne faze u njima, onda su veće gustoće, čvršći, tvrđi i otporniji prema otapalima. Poznati plastomeri su polietilen, polipropilen, polistiren, poli(vinil-klorid) i drugi.[5]

Duromeri su sintetski polimerni materijali koji imaju umreženu strukturu nastalu kovalentnim povezivanjem makromolekula. Netaljivi su, netopljivi, čvrsti, tvrdi i toplinski postojani. Dobivaju se na način da se duromerna smjesa koja sadrži duromerni pretpolimer i dodatke (katalizatori, umrežavala, punila, vlakna itd.) zagrijava čime se nepovratno povezuju i stvrdnjivaju. Koriste se kao konstrukcijski materijali za aparate i uređaje, kao ljepila, lakovi i kompozitni materijali. Važniji duromerni proizvodi su: fenolformaldehidni polimeri, epoksidne, melaminske i ureaformaldehidne smole te nezasićeni poliesteri. [6]

Elastomeri su vrsta sintetskih materijala definirana oblika u neopterećenom stanju. Utjecajem snažnih vanjskih sila ne mijenja im se prvobitno stanje. Vulkanizacijom se makromolekule elastomera međusobno povezuju i umrežuju slabom mrežom, čime se sprječava da ih se plastično oblikuje, ali zadržava se pokretljivost dijelova lanaca, zbog čega su elastični. Pri zagrijavanju s prikladnim spojevima uz primjesu različitih dodataka i punila elastomeri se prevode u gumu i razne gumene proizvode velike rastezne čvrstoće i elastičnosti. [7]

Elastoplastomeri su fazni sustavi u kojima je jedna faza kruta (plastomer), a druga faza kaučuk (prirodni ili sintetski). Elastoplastomeri su taljivi, topljivi, ali i bubre. Uporabna svojstva su im poput elastomera, a preradbena poput plastomera (zato se nazivaju termoplastični elastomeri). [2]



Slika 1. Konfiguracija polimera: a) plastomeri; b) elastomeri; c) elastoplastomeri; d) duromeri [8]

1.1.2. UPOTREBA POLIMERA

Sintetički i prirodni polimeri igraju ključne i sveprisutne uloge u svakodnevnom životu zbog njihovog širokog raspona svojstava.[5] Tako se primjerice crni polietilen se koristi za vreće za otpad i u poljoprivredi, prozirni za plastenike u poljoprivredi, te bijeli ili obojeni za plastične vrećice u kućanstvu (PE-LD), kutije i posude (PE-HD). Poli(vinil-klorid), PVC je vrlo dobar izolator pa se koristi kao izolator za električne žice i za cijevi, također se koristi kao vinilna sintetska koža za odjeću i obuću. Poli(metil-akrilat), PMA se koristi za podne lakove, dok se poli(metil-metakrilat), PMMA koristi u dentalnoj medicini za sintetske zube. Poli(etilen-tereftalat), PET se koristi za ambalažu pića, kao tekstilno vlakno, u automobilnoj industriji i kao konstrukcijski materijal. Poliuretani se koriste u pokućstvu za izradu mekanih i tvrdih spužvi, te za sportsku opremu.[9] Polimeri i polimerni materijali već su dugi niz godina prisutni i u farmaceutskoj industriji, gdje se primjenjuju kao pomoćne tvari za oblikovanje konvencionalnih lijekova ili za izradu ambalaže za lijekove. Sve je veća primjena polimera i u naprednim terapijskim sustavima, gdje je oslobađanje djelatne tvari kroz dulje razdoblje kontrolirano najvećim dijelom brzinom degradacije

polimera. Poželjno je da polimeri koji se unose u tijelo čovjeka budu biorazgradljivi, a to znači da s vremenom potpuno degradiraju na netoksične produkte koji se mogu prirodnim putem izlučiti iz organizma. Također, moraju biti i biokompatibilni, pri čemu u dodiru s organizmom ne izazivaju neželjene nuspojave iako se u tkivu mogu zadržati dulje vrijeme. Tako dizajnirani kompleksni terapijski sustavi u kojima su polimeri funkcionalne djelatne tvari imaju brojne prednosti kao što su jednostavnost i lokaliziranost primjene, produljeno i kontrolirano vrijeme djelovanja lijeka, što znatno smanjuje učestalost primjene. Na taj način smanjena je mogućnost javljanja neželjenih nuspojava, s ciljem poboljšanja kvalitete života pacijenata.[10] Neki medicinski uređaji su također izrađeni od polimera. Na primjer, igle koje se koriste za cjepiva i intravensku terapiju koriste plastično kućište tipično od poliuretana, vaskularne presadnice napravljene su od politetrafluroetilena, dok se medicinske cijevi obično rade od poli(vinil-klorida).[11] Primjerice poli(etilen-oksid), koji će biti detaljnije obrađen u radu, je polieterski spoj koji također ima široku primjenu od industrijske proizvodnje sve do medicine.

1.2. POLI (ETILEN-OKSID)

Poli(etilen-oksid) (PEO) je također poznat kao poli(etilen-glikol) (PEG) ili polioksietilen (POE), ovisno o njegovoj molekularnoj masi. Struktura PEO obično se izražava kao $(-CH_2-CH_2-O-)_n$. PEG, PEO i POE odnose se na oligomere ili polimere etilen-oksida. Tri imena su kemijski sinonimi. Poli(etilen-oksid) je najjednostavniji polieter koji se dobiva polimerizacijom etilen-oksida, monomera koji je epoksidni prsten. Obično se komercijalni polimeri nalaze u jednoj ili nekoliko razreda molekularne mase. Međutim, poli(etilen-oksid) je dostupan u širokom rasponu molekulnih masa do 8 000 000. Oni s najnižim molekulskim masama su kapljevine, poli(etilen-oksid) sa srednjim molekulskim masama su krutine i oni s najvišim molekulskim masama su termoplasti dostupni u granuliranom obliku.[12,13] Budući da različite primjene zahtijevaju različite duljine polimernih lanaca, PEG se odnosi na oligomere i polimere molekulske mase ispod 20 000, PEO na polimere molekulske mase iznad 20 000 i POE na polimer bilo koje molekulske mase[12]. PEO je polimer relativno novijeg datuma koji svoju široku i raznoliku primjenu pronalazi zahvaljujući svojstvima vodotopljivosti i biorazgradljivosti što ga čini ekološki prihvatljivim materijalom. Nadalje, relativno je jeftin, komercijalno dostupan u širokom

rasponu molekulnih masa, a pokazuje i svojstvo električne vodljivosti (polielektrolit). Pri sobnoj temperaturi otapa se u vodi u svim omjerima. Otopine polimera većih molekulnih masa ljepljive su već pri vrlo malim koncentracijama (manjim od 1 %). Pri koncentracijama većim od 20 % otopina postaje elastični gel. PEO je osim u vodi topljiv i u nekoliko organskih otapala (kloroform, dikloretan, benzen, toluen). PEO ima široku primjenu koja ovisi o njegovoj molekulskoj masi. Zbog svojstva da se lako ispire s kože, lako pjeni i otapa koristi se u različitim vodotopljivim proizvodima u farmaciji. Budući da je vodotopljiv i neagresivan koristi se kao djelotvorno otapalo. Može povećati apsorpciju preko kože i tako povećati učinkovitost pojedinih dodataka, pa se koristi u cijelom asortimanu kozmetike. Folije PEO-a su idealne kao vodotopljivi ambalažni materijal koji se koristi u kućanstvu, industriji i poljoprivedi. Budući da PEO pokazuje svojstva električne vodljivosti koristi se kao polimerni elektrolit u proizvodnji krutih Li-ionskih baterija sendvič strukture, u kojima je polimerni elektrolit između Li-anode i kompozitne katode. Takve baterije sadrže više energije po jedinici mase od drugih Li-ion baterija. Nedostatak PEO-a kao polimernog elektrolita je visoki stupanj kristaličnosti, a vodljivost se ne može odvijati u kristalu gdje segmenti lanca nisu mobilni, pa mu je pri sobnoj temperaturi vodljivost manja od 10^{-6} Scm^{-1}. Povećanje vodljivosti PEO-a postiže se kopolimerizacijom s drugim monomerima, čime se smanjuje sposobnost lanaca PEO da prave kristale. Na taj način povećava mu se udio amorfne faze u kojoj se primarno i odvija migracija iona. Na sličan način djeluje i dodatak omekšavala poli(etilen-glikola), koji smanjuje udio kristalne faze. Vodljivost PEO-a može se također povećati dodatkom različitih metalnih soli. Obzirom da posjeduje veliku toplinu taljenja, PEO se u novije vrijeme koristi kao materijal za pohranu toplinske energije. Molekule PEO-a mogu imati specifičnu strukturu zvjezdatog oblika koju karakterizira veliki broj lanaca iste veličine koji se granaju iz male jezgre. Važan je kao modelni materijal za usporedbu utjecaja grananja na reologiju i morfologiju. Zanimljiva je primjena ovog polimera kao enzimskog imobilizatora, reološkog modifikatora i površinski aktivne tvari. Optička i mehanička svojstva polimera ovise o konformaciji polimernih lanaca.

Iako PEG i PEO različitih molekulnih masa pronalaze primjenu u različitim područjima i posjeduju različita fizikalna svojstva zbog efekta duljine lanca, njihova kemijska svojstva su praktički identična. PEG zbog svoje niske toksičnosti pronalazi primjenu u medicini.

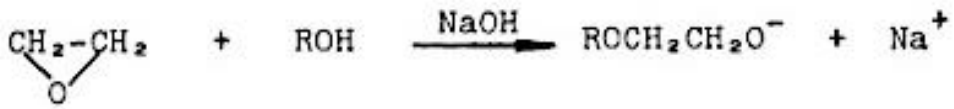
Koristi se kao neaktivni sastojak u farmaceutskoj industriji kao otapalo, plastifikator, površinski aktivno sredstvo, mast i supozitorijska baza te lubrikant tablete i kapsula. PEG ima nisku toksičnost s apsorpcijom u tijelu manje od 0,5%. PEG je također dostupan kao pripravak za kolonoskopijske postupke i kao laksativ. PEG "400" označava da prosječna molekulska masa specifičnog PEG iznosi 400. PEG 3350 je laksativ dostupan po imenu Miralax. U ovom slučaju, PEG se smatra "aktivnim" sastojkom, iako je sistemska apsorpcija manja od 0,5%. Također, istražuje se njegova primjena u izradi zaštitnih prsluka i tetovaža za nadzor dijabetesa.[14,15]

Etilen-oksid se može polimerizirati ionskom lančanom polimerizacijom. Polimerni lanac ili molekula mora biti inicirana. Dakle, da bi otpočela polimerizacija monomer se mora aktvirati reaktivnom vrstom, koja je u ovom slučaju ion. Iniciranje ionskih polimerizacija odvija se pomoću katalizatora koji se razlaže na ione. Nastali ion aktivira monomer uz stvaranje novog iona (aniona ili kationa). Tada će inicirana molekula ili aktivno mjesto propagirati ili rasti neko vrijeme da bi se izgradila polimerna molekula. Konačno, bit će potrebno da se rastući lanac završi na neki način kako bi se dobio krajnji proizvod. Za kationsku polimerizaciju kao katalizatori se koriste jake kiseline ili Lewisove kiseline, ali to rezultira polimerima niske molekulske mase. Ova reakcija je brza i teško kontrolirana, pa se iz tog razloga kao katalizatori za polimerizaciju etilen-oksida preferiraju baze ili anionski polimerizacijski katalizatori.[13]

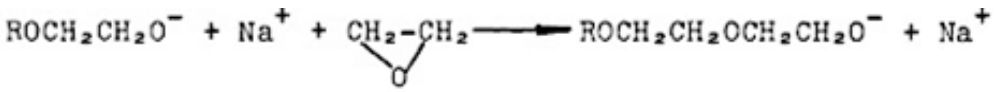
1.2.1. SINTEZA POLI(ETILEN-OKSIDA) NISKE MOLEKULSKE MASE

Za pripravu polimera niske molekulske mase koji imaju molekulsku masu do oko 10 000, etilen-oksid se polimerizira u prisutstvu inicijatora kao što je alkohol, etilen-glikol ili voda. Mogu se koristiti i drugi spojevi koji sadrže reaktivnu funkcionalnu skupinu. Za dobivanje polimera koji sadrže više od samo nekoliko jedinica etilen-oksida, polimerizacija se provodi u prisutstvu natrijevog hidroksida. Spojevi proizvedeni na ovaj način su kapljevine ili voskovi koji su poznati kao poli(etilen-glikoli).

Koraci polimerizacije, kada se kao inicijator koristi NaOH prikazani su u sljedećim jednadžbama. Jednadžba (1) prikazuje inicijaciju, jednadžba (2) propagaciju i jednadžba (3) terminaciju.

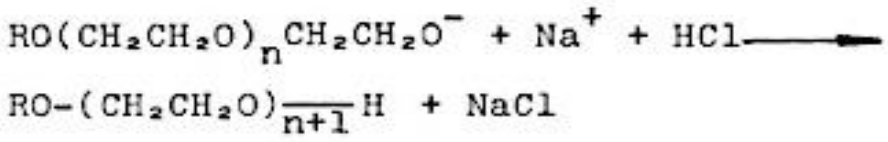


(1)



(2)

Kada je reakcija završena, sustav se može prekinuti neutralizacijom (terminacija).



(3)

Uobičajena temperatura reakcije je 120-200 °C, a ako se kao katalizatori upotrebljavaju Lewisove kiseline temperatura je 50-70 °C. Da bi se skratilo reakcijsko vrijeme, reakcija se provodi pri povišenom tlaku.[13]

1.2.2. SINTEZA POLI(ETILEN-OKSIDA) VISOKE MOLEKULSKE MASE

Razvijeni su katalizatori koji dopuštaju kontroliranu polimerizaciju poli(etilen-oksida) molekulske mase veće od 10 000. Godine 1958. zabilježeno je da se u prisutstvu zemno alkalijskih karbonata može stvoriti poli(etilen-oksid) visoke molekulske mase. Pažljive studije katalizatora dale su potrebno znanje za proizvodnju polimera visoke molekulske težine. Utvrđeno je da je polimerizacija uspješno inicirana u prisustvu kloratnog, nitratnog i tiosulfatnog aniona. Međutim, pokazalo se da acetatni i kloridni ioni nisu utjecali na iniciranje. Smatra se da je polimerizacija etilen-oksida ovim katalizatorima po prirodi anionska. Karbonatni kristali daju oksigeniziranu površinu na kojoj se voda dobro apsorbira. Ova voda reagira s površinom i uspostavlja ravnotežu između karbonata, bikarbonata i hidroksidnih iona. Hidroksidni ion može otvoriti etilen oksidni prsten da se dobije alkoksid (jaka baza) koji zauzvrat može napasti druge molekule etilen-oksida. Treba

naglasiti da u ovom slučaju polimerni lanac raste na površini katalizatora. U cjelini, polimerizacija etilen-oksida visoke molekulske mase uključuje heterogeni reakcijski sustav s propagacijom polimera na površini katalizatora. Na mjestu polimerizacije treba postojati protuion koji će usporiti završetak polimerizacije (terminaciju).[13]

1.3. TOPLINSKA SVOJSTVA POLIMERNIH MATERIJALA

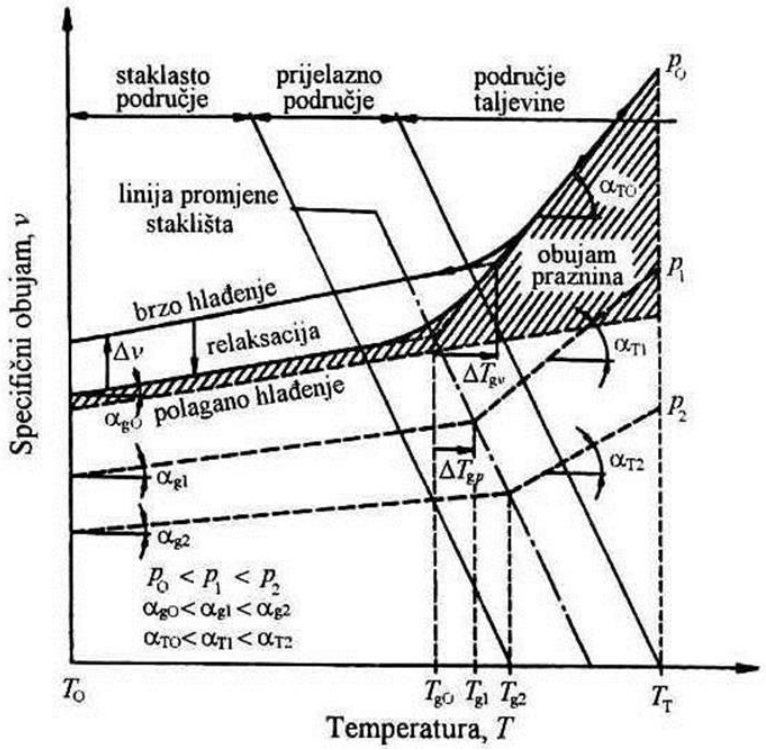
Svojstva polimernih materijala nisu konstantna nego se mijenjaju promjenom temperature, tlaka i faznog stanja. Poznavanjem toplinskih svojstava moguće je računski obuhvatiti i optimizirati proces prerade u cilju poboljšanja kvalitete proizvoda i uštede toplinske energije, kao i iskazati toplinsko ponašanje polimernih materijala u uporabi. Najvažnija toplinska svojstva polimernih materijala su *kalorimetrijska svojstva*: toplinska provodnost i specifični toplinski kapacitet, *svojstva promjene obujma*: gustoća ili specifični obujam, toplinska rastezljivost, toplinska širljivost i stlačivost, te *vremenska ovisnost rasprostiranja i prodiranja topline*: toplinska difuzivnost i toplinska prodornost.

Toplinska provodnost, λ ($Wm^{-1}K^{-1}$), najvažnija je značajka za kvantificiranje prijenosa topline kroz materijal. Iskazuje količinu topline koja se provodi kroz zadani presjek određenim temperaturnim gradijentom (npr. ΔT=1 K). Prijenos topline kroz materijal ostvaruje se energijski potaknutom translacijom, rotacijom i vibracijom molekulnih skupina. Taj proces je po svojoj prirodi difuzijski, relativno spor i rezultira malom toplinskom vodljivošću amorfnih materijala. Kod materijala uređene, kristalne strukture vibracijska gibanja susjednih atoma i skupina jako su povezana pa je prijenos topline puno djelotvorniji. Polimeri su loši provodnici topline. Kristalasti polimeri (PE, PP, PTFE, POM) imaju nešto veći λ nego amorfni polimeri (PVC, PMMA, PS, EP). Za većinu kristalastih polimera λ se povećava povećanjem gustoće i stupnja kristalnosti, dok se kod amorfnih polimera povećava povećanjem molekulne mase (duljine lanaca) jer toplinska energija teče slobodnije uzduž lanaca nego između njih. Toplinska provodnost polimera ovisna je o temperaturi. Za amorfne polimere ona se povećava porastom temperature jer se povećava gibljivost molekula, dok se za kristalne polimere smanjuje jer se smanjuje stupanj kristalnosti. Zbog veće gustoće polimera u čvrstom stanju, toplinska provodnost kristalnih polimera veća je u čvrstom stanju nego u taljevinama, kada se približava vrijednostima

amorfnih polimera. Duromerni polimeri bez punila pokazuju toplinsku provodnost sličnu amorfnim plastomerima. Rastezanjem, tj. orijentiranjem polimernih lanaca, javlja se anisotropija u vrijednostima λ. Pri tome se toplinska provodnost povećava u smjeru izvlačenja, a smanjuje u okomitom smjeru. Utjecaj rastezanja manje je izražen kod amorfnih plastomera nego kod kristalnih. Primjerice, u PVC-u produljenom 300 % protok topline je dva puta brži u smjeru orijentiranja nego okomito na os orijentiranja, dok PE-HD pokazuje deseterostruko povećanje λ u smjeru orijentacije pri istegnutosti 1000 %.

Specifični toplinski kapacitet, c_p ($kJkg^{-1}K^{-1}$), iskazuje sposobnost pohranjivanja određene količine topline u nekom materijalu. Definira se kao količina topline koju treba dovesti jedinici mase tvari da bi temperatura porasla za 1 K. Može se mjeriti pri stalnom tlaku, c_p, ili stalnom obujmu, c_v. Određivanjem ovisnosti specifičnog toplinskog kapaciteta o temperaturi može se odrediti staklište, talište, stupanj kristalnosti i toplina taljenja polimera. c_p većine polimernih materijala iznosi približno 1-2 $kJkg^{-1}K^{-1}$, i znatno je veći od c_p većine kovina.

Gustoća, ρ ili njena recipročna vrijednost, specifični obujam, *v* bitno je svojstvo polimernih materijala. Obično se prikazuje grafički kao *p-v-T dijagram* tj. kao funkcija tlaka i temperature.



Slika 2. Temperaturna ovisnost specifičnog obujma amorfnog plastomera o temperaturi pri različitim tlakovima[16]

Gustoća polimera bez aditiva pri stalnom tlaku može se izraziti sljedećom relacijom:

$$\rho(T) = \rho_0 \frac{1}{1+\alpha(T-T_0)} \qquad (4)$$

gdje je ρ_O gustoća pri referentnoj temperaturi T_O i α toplinska rastezljivost. Jednadžba vrijedi samo za amorfne polimere ispod ili iznad stakliša, a za kristalaste iznad tališta.

Toplinska rastezljivost, α (K^{-1}) pokazuje koliko se produlji tijelo izrađeno od nekog materijala ako se zagrije za 1 K. Definirana je izrazom:

$$\alpha = \frac{1}{L_0}\left(\frac{\Delta L}{\Delta T}\right)_p \qquad (5)$$

gdje je L_O početna duljina pri T_O, a $\Delta T = T - T_O$.

Za mnoge materijale toplinska rastezljivost je u uskoj vezi s njihovim talištem. Rastezljivost polimera je 5-15 ili više puta veća od rastezljivosti kovina. Posebice je visoka za savitljive polimere. Vlakna i druga punila znatno snižavaju α polimernih materijala.

Toplinska širljivost, γ (K^{-1}), pokazuje koliko se promjeni obujam tijela od nekog materijala ako se ugrije za 1 K, pri konstantnom tlaku:

$$\gamma = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (6)$$

Toplinska stlačivost, κ (Pa^{-1}), predstavlja smanjenje obujma djelovanjem tlaka pri konstantnoj temperaturi:

$$\kappa = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \qquad (7)$$

Toplinska difuzivnost, ***a*** (m^2s^{-1}) predstavlja brzinu mijenjanja temperature tijela, tj. definira proces difuzije topline kroz materijal u ovisnosti o vremenu:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p} \qquad (8)$$

gdje su: λ-toplinska provodnost, ρ-gustoća, c_p-specifični toplinski kapacitet. Ta je značajka vrlo važna za preradu materijala gdje je potrebno precizno odrediti potrebnu energiju i vrijeme trajanja procesa.

Amorfni plastomeri pokazuju smanjivanje toplinske difuzivnosti porastom temperature. Toplinska difuzivnost kristalastih plastomera također se smanjuje porastom temperature. Povećanjem stupnja kristalnosti povećava se toplinska difuzivnost te ovisi o brzini kristalizacije i stoga o brzini hlađenja materijala.

Toplinska prodornost, ***b*** [$(W/s)^{1/2}\, m^{-2}\, K^{-1}$] mjera je brzine prodiranja topline u materijal tj. sposobnost akumuliranja topline u vremenu *t*. Definirana je izrazom:

$$b = \sqrt{\lambda c_p \rho} \qquad (9)$$

gdje su: λ-toplinska provodnost, c_p-specifični toplinski kapacitet i ρ-gustoća.

Poznavanjem vrijednosti toplinske prodornosti može se odrediti *dodirna temperatura* dvaju tijela A i B zagrijanih na različite temperature:

$$T_c = \frac{b_A T_A + b_B T_b}{b_A + b_B} \qquad (10)$$

gdje su T_A i T_B temperature tijela koja se dodiruju dok su b_A i b_B toplinske prodornosti dvaju materijala. Dodirna temperatura je vrlo važna značajka polimernih materijala u uporabi (npr. ručke plastičnih zagrijanih tijela, plastičnih čaša, toplinska izolacija svemirskih letjelica i dr.). To je također bitna veličina za izračunavanje temperature alata i kalupa tijekom prerade polimera. [16]

1.4. TOPLINSKA RAZGRADNJA POLIMERA

Polimeri, kao i svi ostali materijali, podložni su procesu razgradnje za vrijeme proizvodnje i uporabe. Pod razgradnjom polimera podrazumijevaju se kemijske i fizičke promjene u strukturi polimera koje rezultiraju neželjenim promjenama uporabnih svojstava. Općenito, razgradnja polimera obuhvaća razgradnju pod utjecajem topline (toplinska razgradnja), kisika (oksidacijska razgradnja) i atmosferilija (starenje), mehaničkih opterećenja, zračenja, bioloških utjecaja ili najčešće njihovom kombinacijom. Toplinska razgradnja polimera odnosi se na slučajeve kada polimer pri povišenim temperaturama podliježe kemijskim promjenama bez prisutnosti druge tvari. Toplinska razgradnja polimera općenito se dijeli na tri skupine. Prvu skupinu predstavlja potpuna razgradnja cijepanjem glavnog lanca, a drugu odvajanje bočnih skupina pri čemu nastaju hlapljivi produkti i karbonizirani ostatak. Treću skupinu predstavlja razgradnja umreženih polimera koji oslobađaju značajne količine ugljika. Istraživanje mehanizma toplinske razgradnje važno je za preradu, skladištenje, uporabu, kao i zbog mogućeg recikliranja polimera. [15]

1.4.1. TOPLINSKA RAZGRADNJA PEO

PEO pripada skupini epoksidnih polimera jer u strukturi sadrži kisikov atom zbog kojeg je toplinski nestabilan. Podložan je utjecaju zraka ili kisika pri čemu dolazi do oksidacijske razgradnje koja se ubrzava povišenjem temperature i izlaganjem UV zračenju. Molekulska masa PEO-a također utječe na brzinu razgradnje pri čemu se PEO manje molekulske mase brže razgrađuje.[17,18] Toplinska razgradnja PEO-a u inertnoj atmosferi odvija se u jednom razgradnom stupnju u temperaturnom području 300-400 °C. Razgradnja se odvija statističkim cijepanjem polimernog lanca pri čemu nastaju niskomolekulski razgradni produkti: etanol, metanol, alkeni, neciklički eteri (etoksi metan, etoksi etan), formaldehid, etilen-oksid, nastali tijekom razgradnje, voda, CO i CO_2.

Najčešće se toplinska razgradnja (stabilnost) poli(etilen-oksida) određuje termoanalitičkom metodom koja se naziva termogravimetrijska analiza. Ona mjeri promjenu mase tvari u funkciji temperature ili vremena tijekom procesa.[19]

1.5. TERMOGRAVIMETRIJA

Termogravimerija (TG) je tehnika koja mjeri promjenu mase uzorka u određenoj atmosferi u ovisnosti o temperaturi ili o vremenu.[16] Ukoliko se mjeri promjena mase ispitka u ovisnosti o vremenu radi se o izotermnoj termogravimetriji, a ako se mjeri njena ovisnost o temperaturi radi se o neizotermnoj ili dinamičkoj termogravimetriji. Pogodna je za brzu procjenu toplinske postojanosti polimernog materijala na uzorku reda veličine miligrama, odnosno za procjenu brzine razgradnje. Ukoliko se poveže s FT-IR spektrometrom, plinskim kromatografom ili masenim spektrometrom služi i za identifikaciju produkta razgradnje. Razgradna atmosfera može biti inertna (dušik, argon) ili oksidacijska (kisik, zrak).

Termogravimetrija se, osim za proučavanje razgradnje, može primijeniti i na pojave adsorpcije-desorpcije, gubitka slobodne ili vezane vode, gubitka monomera ili drugih primjesa. Kako rezultati ovise o uvjetima eksperimenta (brzini zagrijavanja, metodi

pripreme, debljini i masi ispitka, protoku i vrsti plina) metoda je najpogodnija za usporedna ispitivanja. Termogravimetrija se, međutim, ne može koristiti za kvantitativno predviđanje vremena trajanja materijala izloženog djelovanju visokih temperatura.

Toplinska postojanost može se definirati temperaturom početka razgradnje ($T°$) materijala pri nekoj zadanoj brzini zagrijavanja (β), ali kao karakteristične vrijednosti mogu se uzeti i temperature npr. 10 %-tnog ili 50 %-tnog gubitka mase. Drugi način definiranja toplinske postojanosti uključuje izračunavanje kinetičkih parametara: energije aktivacije, E kinetičkog modela, f(α) i predeksponencijalnog faktora, A.[19]

1.6. KINETIČKA ANALIZA

Dva su osnovna razloga provođenja kinetičke analize. Prvi je razlog određivanje ovisnosti brzine kemijske reakcije o varijablama procesa (temperatura, tlak i koncentracija) što omogućava predviđanje brzine kemijske reakcije ne samo za eksperimentalne uvjete iz kojih je ta ovisnost određena već za bilo koje uvjete rada. Drugi je razlog istraživanje mehanizma kemijske reakcije. Pod mehanizmom kemijske reakcije u homogenoj fazi općenito se misli na slijed elementarnih reakcija od početnih reaktanata do konačnih produkata, dok u heterogenim sustavima uvijek mora postojati i fizički proces prijenosa tvari do granične površine faza na kojoj se odigrava kemijska reakcija. Stoga je za poznavanje mehanizma heterogenih kemijskih reakcija potrebno poznavati sve moguće elementarne reakcije i fizičke procese te brzine kojima se isti odvijaju. Eksperimentalne tehnike iz kojih se dobivaju podaci za provođenje kinetičke analize najčešće ne mogu mjeriti brzinu elementarnih reakcija već ukupnu brzinu. Najveći utjecaj na ukupnu brzinu reakcije ima najsporija elementarna reakcija ili fizički proces. Iz navedenog slijedi da se na osnovi ukupne brzine reakcije i kinetičkog modela koji je opisuje rijetko kada može zaključiti o stvarnom mehanizmu procesa, pa je prikladnije u ovim slučajevima umjesto pojma "mehanizam" koristiti pojam "kinetička shema" procesa. Kinetička shema definira se kao slijed elementarnih reakcija koje utječu na promjene fizičkih svojstava zabilježenih toplinskim metodama analize.

Općenito, pod pojmom "kinetički model" misli se na matematičku jednadžbu koja opisuje ovisnost brzine kemijske reakcije o reakcijskim veličinama i parametrima. To je najčešće polinom, eksponencijski ili potencijski izraz koji se određuje na osnovi eksperimentalnih kinetičkih istraživanja. Kinetički modeli pretpostavljeni temeljem poznatog mehanizma reakcije nazivaju se mehanistički kinetički modeli, dok se empirijski ili fenomenološki kinetički modeli donose usuglašavanjem eksperimentalnih podataka s matematičkim izrazima, bez pretpostavki o mogućem mehanizmu. Kinetički model, bilo mehanistički ili empirijski, mora se eksperimentalno potvrditi ili odbaciti testiranjem s eksperimentalnim rezultatima, a odabire se onaj koji najbolje zadovoljava kriterije točnosti.

Razvoj kinetičkih modela, izračunavanje brzine i kinetičkih parametara procesa nužni su za ispravno dizajniranje opreme i uvjeta preradbe. Služe da bi se izbjegli ili barem ograničili razgradni procesi, za određivanje spostojanosti materijala u uvjetima preradbe i primjene te za predviđanje vijeka trajanja proizvoda.[20]

1.6.1. KINETIČKA ANALIZA PROCESA TOPLINSKE RAZGRADNJE POLIMERA

Toplinska razgradnja polimera i polimernih materijala spada u reakcije u čvrstom stanju. To znači da se radi najčešće o složenom, heterogenom procesu sastavljenom od niza paralelnih i/ili slijednih elementarnih stupnjeva, aktiviranom vanjskim djelovanjem toplinske energije. Cilj kinetičke analize je ispravno i potpuno kinetički opisati tijek kemijske reakcije bez obzira na reakcijske uvjete i složenost reakcijskog sustava. Eksperimentalni podatci potrebni za kinetičku analizu toplinski aktiviranih heterogenih kemijskih reakcija dobivaju se primjenom termogravimetrije (TG) pri izotermnim i dinamičkim uvjetima, zatim diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i diferencijalne toplinske analize (DTA). Međutim, one ne daju informacije o mehanizmu kemijske reakcije budući da nisu u stanju detektirati elementarne reakcije i njihov slijed već samo ukupnu promjenu promatranog fizičkog svojstva. Stoga se često koriste u kombinaciji s Fourier-transform infracrvenom spektroskopijom (FT-IR), plinskom kromatografijom (GC) i masenom spektroskopijom (MS) za analizu plinovitih produkata reakcije ili rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) i FTIR-om za analizu čvrstih produkata reakcije.[19]

Kinetička analiza eksperimentalnih podataka provodi se kinetičkom jednadžbom za reakcije u jednom stupnju koja se definira kao produkt dviju funkcija, od kojih jedna ovisi o temperaturi, a druga o stupnju konverzije:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \qquad (11)$$

gdje je:

r - brzina reakcije / min^{-1}

$k(T)$-konstanta brzine reakcije / min^{-1}

$f(\alpha)$ - kinetički model

T - temperatura / °C

t - vrijeme / min

α – konverzija

Za konstantu brzine reakcije pretpostavlja se da slijedi Arrheniusovu ovisnost:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (12)$$

gdje je:

A- predeksponencijalni faktor / min^{-1}

E- aktivacijska energija / $J\ mol^{-1}$

R- opća plinska konstanta / $JK^{-1}mol^{-1}$

Uvrštavanjem jednadžbe (11) u jednadžbu (12) dobije se opća kinetička jednadžba (13):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \qquad (13)$$

Ova jednadžba opisuje ukupan proces i njena primjena pretpostavlja da izračunate vrijednosti E, A i $f(\alpha)$, tzv. "kinetički triplet" mogu opisati ukupan tijek procesa bez obzira na njegovu složenost. Obzirom da je poznato da se Arrheniusove jednadžbe mogu

primjeniti samo na reakcijske sustave homogenog tipa stoga i Arrheniusovi parametri nisu stvarni, već ukupni (prividni) parametri procesa.[21]

Najčešće primjenjivani kinetički modeli za reakcije u čvrstom stanju i njihovi integralni oblici prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Najčešće primjenjivani kinetički modeli za reakcije u čvrstom stanju[22,23]

Mehanizam	Oznaka	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Red reakcije	*Fn* [a]	$(1-\alpha)^n$	$-\ln(1-\alpha)$, za $n=1$ $(1-(1-\alpha^{(-n+1)}))/(-n+1)$, za $n\neq 1$
Statistička nukleacija i rast (Avrami-Erofeev)	*Am* [b] ($0,5\leq m\leq 4$)	$m(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{(1-1/m)}$	$-\ln(1-\alpha)^{1/m}$
Reakcija na granici faza (cilindrična simetrija)	*R2*	$(1-\alpha)^{1/3}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
Reakcija na granici faza (sferična simetrija)	*R3*	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
Jednodimenzijska difuzija	*D1*	$1/2\alpha$	α^2
Dvodimenzijska difuzija	*D2*	$1/[-\ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
Trodimenzijska difuzija (Jander)	*D3*	$(3(1-\alpha^{2/3})/(2[1-(1-\alpha)^{1/3}])$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Trodimenzijska difuzija (Ginstling-Brounshtein)	*D4*	$3/(2[(1-\alpha)^{-1/3}-1])$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
Zakon potencija	*Pz* [c]	$z\alpha^{[1-1/z]}$	$\alpha^{1/z}$

[a] $n=1/2$ odgovara reakciji na granici faza (R2), $n=2/3$ reakciji na granici faza (R3); $n=1$ odgovara Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu kada je $m=1$.

[b] m je cijeli broj (1, 2, 3 i 4) kada je rast nukleusa proporcionalan graničnoj površini, ali može imati i vrijednosti 0,5, 1,5 i 2,5 ako difuzija kontrolira rast nukleusa.

[c] $z=2/3$, 2, 3 ili 4.

Kinetička analiza eksperimentalnih podataka dobivenih izotermnom termogravimetrijom također polazi od opće kinetičke jednadžbe (10). Budući da kod izotermne TG, kinetički model najčešće nije unaprijed poznat, za izračunavanje aktivacijske energije preporučuje se *model-free* izokonverzijska metoda.[20]

Diferencijalna *model-free* izokonverzijska metoda koristi logaritamski oblik osnovne kinetičke jednadžbe:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln A \cdot f(\alpha) - \frac{E}{RT} \qquad (14)$$

koja se linearizira u koordinatnom sustavu *ln(dα/dt)* nasuprot *1/T*, te se za svaki *α=konst*. iz nagiba pravca odredi aktivacijska energija. Primjena ove metode zahtijeva poznavanje ovisnosti *dα/dt* nasuprot *α* za svaku izotermu, što je u praksi vrlo čest izvor pogrešaka.
Stoga se preporuča primjena integralne *model-free* izokonverzijske metode, koja koristi integralni oblik osnovne kinetičke jednadžbe pri izotermnim uvjetima:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot t \qquad (15)$$

iz kojeg proizlazi:

$$\ln t = \ln \frac{g(\alpha)}{A} + \frac{E}{RT} \qquad (16)$$

Jednadžba (16) se linearizira u koordinatnom sustavu *lnt* nasuprot *1/T* i za svaki *α=konst*. iz nagiba pravca odredi se aktivacijska energija. Osnovni uvjet za primjenu ove metode je da pri *α=konst*. ne dolazi do promjene mehanizma reakcije, *g(α)* promjenom temperature. Međutim, ova metoda ne daje informaciju ni o stvarnom *g(α)* niti o predeksponencijalnom faktoru, *A*. Za određivanje *g(α)*, a posljedično i *A*, korištene su tzv. krivulje reduciranog vremena (*e*. reduced time plots) (RTP).[20]

RTP pristup osniva se na općoj kinetičkoj jednadžbi oblika:

$$g(\alpha) = k \cdot t \tag{17}$$

Ako je t_α vrijeme potrebno da se postigne određena konverzija α, onda vrijedi izraz:

$$g_i(\alpha) = k \cdot t_{\alpha,i} \tag{18}$$

Dijeljenjem izraza (17) s izrazom (18) dobije se krivulja reduciranog vremena:

$$\frac{g(\alpha)}{g_i(\alpha)} = \frac{t}{t_{\alpha,i}} \tag{19}$$

Izraz (19) je bezdimenzijski i neovisan o konstanti brzine reakcije. Svaki kinetički model ima jedinstvenu RTP krivulju bez obzira na reakcijske uvjete koji mogu utjecati na konstantu brzine reakcije. Usporedbom eksperimentalno određenih RTP krivulja s teorijskim RTP krivuljama i primjenom statističkih kriterija točnosti može se odrediti stvarni kinetički model procesa, ukoliko se podudara s nekim od teorijskih modela. Ako neki od teorijskih modela ne opisuje dobro eksperiment, oblik eksperimentalne RTP krivulje olakšava određivanje stvarnog *g(α)* procesa, a do njegovog točnog matematičkog izraza dolazi se usuglašavanjem s eksperimentalnim rezultatima.

Crtanjem ovisnosti *g(α)* nasuprot *t* odredi se konstanta brzine reakcije, *k* iz nagiba pravca za svaku izotermu. Crtanjem ovisnosti *-ln k* nasuprot *1/T* dobije se pravac iz čijeg se nagiba izračuna *E*, dok je odsječak na ordinati *lnA*. Istovremeno, ovako se provjerava točnost određivanja kinetičkog modela, budući da bi se za ispravan kinetički model ovako dobivene vrijednosti aktivacijske energije trebale podudarati s vrijednostima *E* dobivenim integralnom *model-free* izokonverzijskom metodom.[19]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI

Materijali korišteni u ovom radu su poli(etilen-glikol) i poli(etilen-oksid) tvrtke Sigma-Aldrich.

Specifikacije uzoraka korištenih u ovom radu, a koje su dane od strane proizvođača prikazane su u tablicama 2-6.

Tablica 2. Specifikacija poli(etilen-glikola) (PEG)

Oblik	**prah**
Boja	**bijela**
Molekulska masa, Mv	**~3.400**
Funkcionalna skupina	**OH**

Tablica 3. Specifikacija PEO1

Oblik	**prah**
Boja	**bijela**
Molekulska masa, Mv	**~100.000**
Sadrži Aditiv	**200-500 ppm BHT kao inhibitor**
Viskoznost	**12-50 mPas**
Prijelazne temperature	**T_g -67 °C** **T_m 65 °C**
Relativna gustoća	**1,13 g/mL pri 25 °C**
Funkcionalna skupina	**OH**

Tablica 4. Specifikacija PEO3

Oblik	**prah**
Boja	**bijela**
Molekulska masa, Mv	**~300.000**
Sadrži Aditiv	**200-500 ppm BHT kao inhibitor**
Viskoznost	**600-1,200 mPas**
Prijelazna temperatura	**T_m 65 °C**
Relativna gustoća	**1,210 g/cm3 pri 25 °C**
Funkcionalna skupina	**OH**

Tablica 5. Specifikacija PEO10

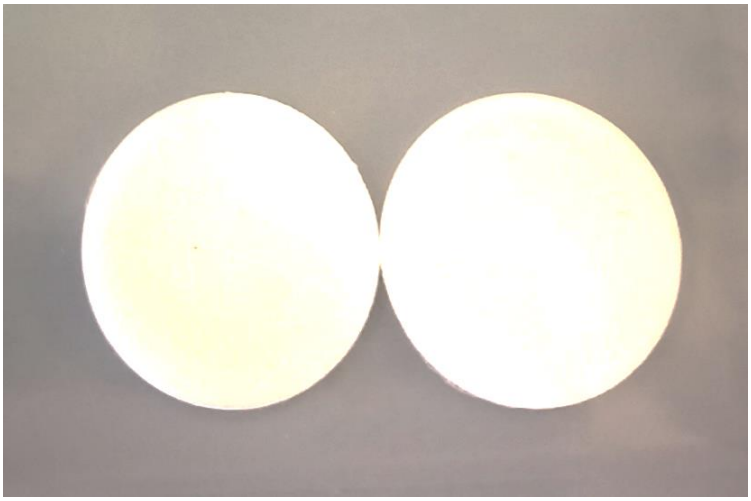
Oblik	**prah**
Boja	**bijela**
Molekulska masa, Mv	**~1.000.000**
Sadrži Aditiv	**200-500 ppm BHT kao inhibitor**
Viskoznost	**400-800 mPas**
Funkcionalna skupina	**OH**

Tablica 6. Specifikacija PEO50

Oblik	**prah**
Boja	**bijela**
Molekulska masa, Mv	**~5.000.000**
Sadrži Aditiv	**200-500 ppm BHT kao inhibitor**
Viskoznost	**5,500-7,500 mPas**
Prijelazna temperatura	**T_m 65 °C**
Relativna gustoća	**1,21 g/mL pri 25 °C**
Funkcionalna skupina	**OH**

2.2. PRIPREMA UZORAKA ZA ANALIZU

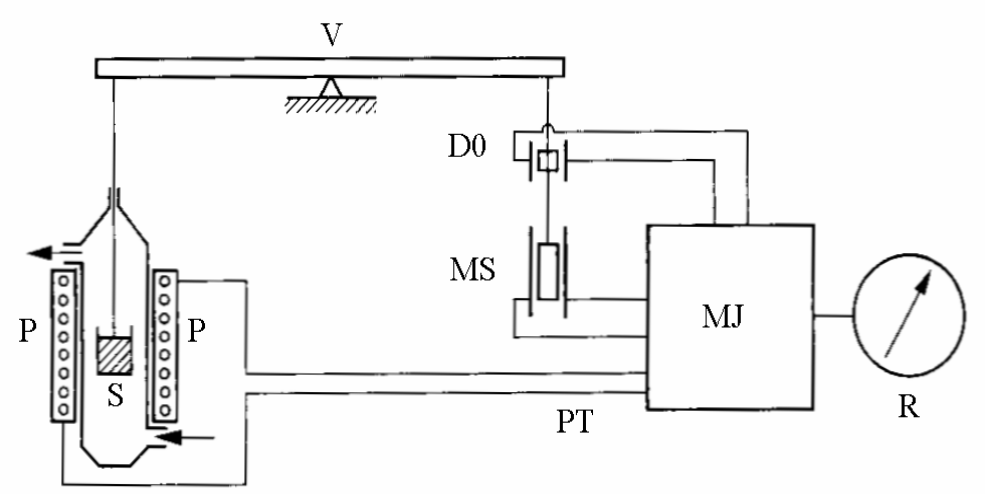
Na analitičkoj vagi odvagano je 0,18 g svakog uzorka. Uzorci su direktnim prešanjem pri sobnoj temperaturi prevedeni u tabletice. Odvagnute količine uzorka u praškastom stanju prešane su pod visokim tlakom jednu minutu pri sobnoj temperaturi u tablete promjera 13 mm. Poli(etilen-glikol) je zbog njegove ljepljivosti prešan pod tlakom od jedne tone, a poli(etilen-oksid) pod tlakom od dvije tone. Od svakog uzorka su napravljene dvije tablete, kao što je prikazano na slici 3.



Slika 3. Tablete prešanog poli(etilen-oksida)

2.3. METODA RADA I APARATURA

Toplinska razgradnja PEO provedena je uređajem koji se naziva termogravimetar. Osnovni dio uređaja je termovaga. Jedan krak vage na kojem se nalazi ispitni uzorak umetnut je u termopeć, slika 4. Otklon vage iz ravnoteže, nastao zbog promjene mase ispitka, kompenzira se automatski pomoću električnog modulatora, a promjena jakosti struje izravno je proporcionalna promjeni mase ispitka. Kroz termovagu protječe inertni ili reaktivni plin. U našem slučaju korišten je inertni plin dušik.



Slika 4. Shema TG uređaja: V - vaga, S - uzorak, P - peć, PT - programiranje temperature, D0 - detektor nulte točke, MS - magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ - modularna jedinica, R - registracijski uređaj[17]

Termogravimetrija je provedena termogravimetrom Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, SAD) prikazanog na slici 5 u struji dušika u izotermnim uvjetima. Masa uzoraka bila je 9,5 ±0,1 mg. Izotermna TG analiza provedena je pri temperaturama od 360, 365, 370 i 375 ºC s vremenom razgradnje 60 minuta. Zagrijavanje od početne temperature (50 °C) do temperature izotermne razgradnje provedeno je brzinom od 100 $^{o}Cmin^{-1}$.



Slika 5. Aparatura za termogravimetrijsku analizu Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer)

Postupak mjerenja:

1. Uključiti računalo. Otvoriti plin. Uključiti Pyris 1 TGA. Pokrenuti Pyris 1 TGA Manager.

2. Kalibrirati masu i temperaturu ako uređaj nije kalibriran za zadano područje analize.

3. U Method Editor upisati sve potrebne podatke prije pokretanja metode (Sample Info, Inital State, Program, View Program).

4. Izvagati praznu platinsku posudicu (Zero Weight) te posudicu s ispitkom mase 9,5 ± 1 mg (Sample Weight).

5. Postaviti peć u radni položaj (Raise Furance).

6. Nakon stabilizacije od par minuta pokrenuti programirano zagrijavanje.

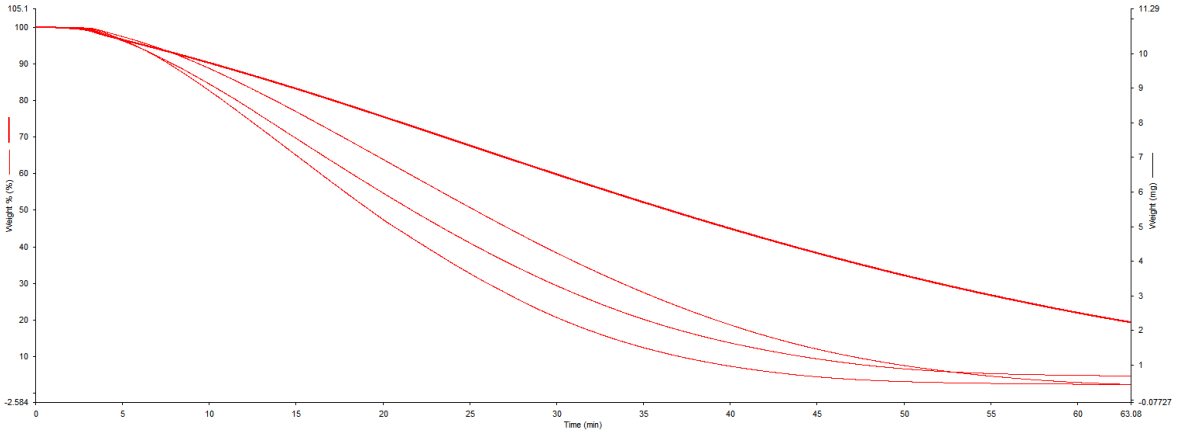
7. Po završetku procesa zagrijavanja prijeći u program analize (Data Analysis).

8. Analizirati krivulju.

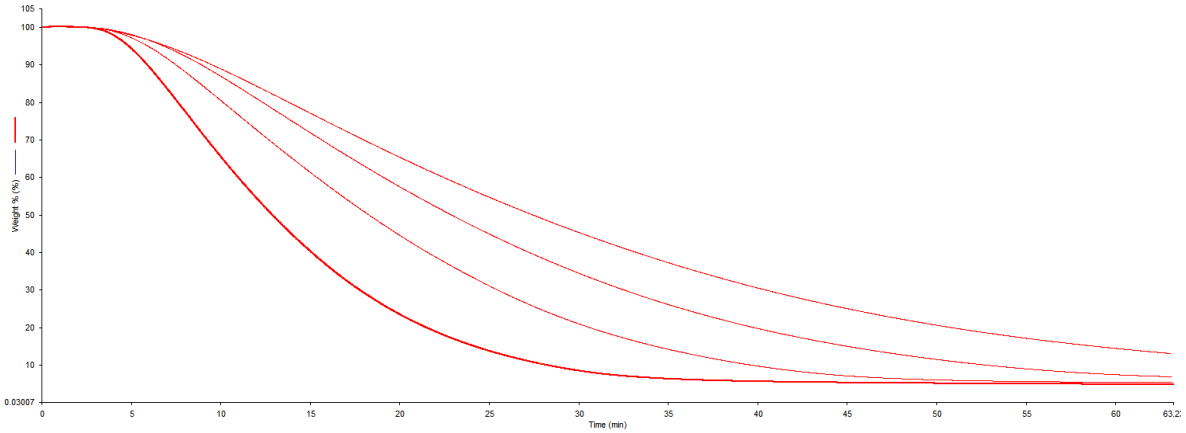
3. REZULTATI

3.1. IZOTERMNA TERMOGRAVIMETRIJSKA RAZGRADNJA

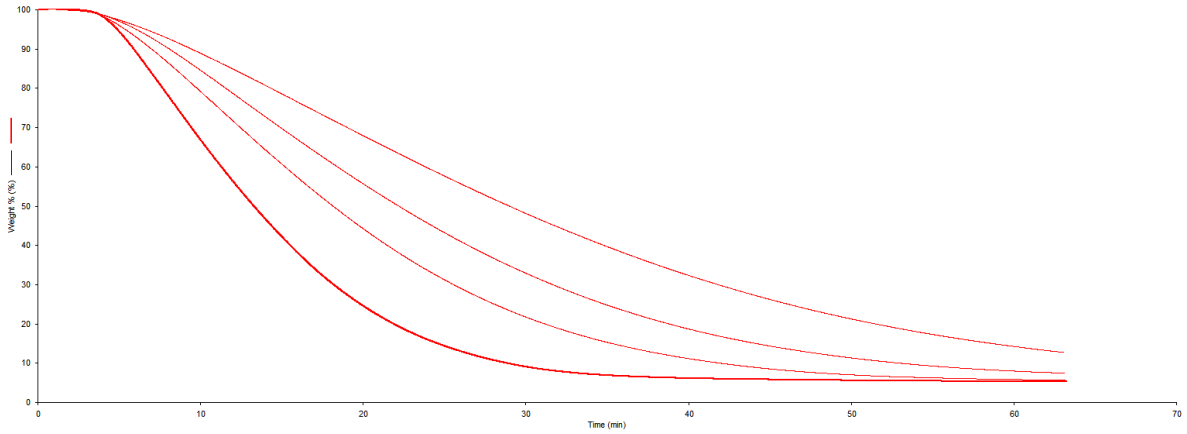
TG krivulje izotermne termogravimetrijske razgradnje uzoraka prikazane su na slikama 6-10.



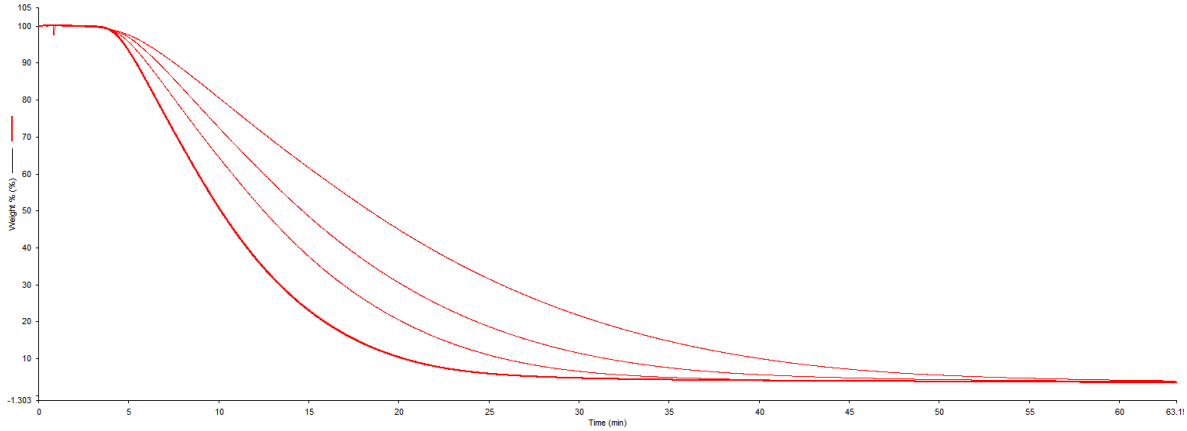
Slika 6. TG krivulje izotermne razgradnje PEG



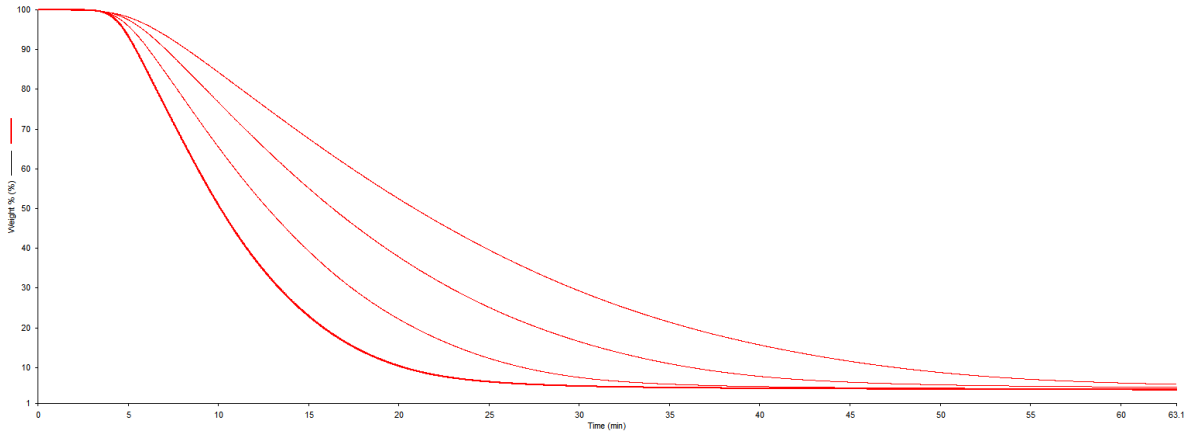
Slika 7. TG krivulje izotermne razgradnje PEO1



Slika 8. TG krivulje izotermne razgradnje PEO3



Slika 9. TG krivulje izotermne razgradnje PEO10



Slika 10. TG krivulje izotermne razgradnje PEO50

Ostatne mase (mase pri završetku procesa razgradnje) za uzorke PEG, PEO1, PEO3, PEO10 i PEO50 pri temperaturama 360, 365, 370 i 375 °C prikazane su u tablici 7.

Tablica 7. Ostatna masa nakon izotermne toplinske razgradnje

Uzorak	**Ostatna masa, m_f / %**			
	360 °C	**365 °C**	**370 °C**	**375 °C**
PEG	19,4	4,1	4,7	2,3
PEO1	13,1	6,9	5,3	4,8
PEO3	12,8	7,5	5,7	5,3
PEO10	4,0	3,8	3,5	3,6
PEO50	5,8	5,1	4,6	4,5

3.2. KINETIČKA ANALIZA PROCESA IZOTERMNE TOPLINSKE RAZGRADNJE

Kinetička analiza procesa izotermne toplinske razgradnje za sve ispitivane uzorke bit će prikazana na primjeru PEO50. Analiza započinje primjenom linearne integralne *model-free* izokonverzijske metode. Temelji se na eksperimentalnim termogravimetrijskim podatcima pri zadanim temperaturama gdje su postignute odabrane konverzije, tzv. konverzija-vrijeme ili *α-t* vrijednosti. Vrijednosti konverzija-vrijeme za sve ispitivane uzorke prikazane su u tablicama 8-11.

Tablica 8. α-t vrijednosti za uzorke pri 360 °C

T / °C	Konverzija α	Vrijeme / min				
		UZORAK				
		PEG	PEO1	PEO3	PEO10	PEO50
360	0,02	1,15	1,84	1,60	1,78	2,12
	0,04	2,48	3,10	2,85	2,61	3,03
	0,06	3,79	4,15	3,95	3,26	3,78
	0,08	5,05	5,07	4,96	3,85	4,43
	0,10	6,27	5,92	5,90	4,40	5,05
	0,12	7,45	6,72	6,80	4,92	5,64
	0,14	8,60	7,50	7,67	5,43	6,21
	0,16	9,74	8,25	8,53	5,93	6,78
	0,18	10,86	8,99	9,37	6,42	7,34
	0,20	11,95	9,72	10,20	6,91	7,90
	0,22	13,02	10,43	11,03	7,40	8,45
	0,24	14,08	11,15	11,84	7,89	9,01
	0,26	15,12	11,87	12,65	8,38	9,57
	0,28	16,15	12,59	13,46	8,87	10,13
	0,30	17,16	13,31	14,27	9,37	10,70
	0,32	18,17	14,03	15,09	9,88	11,27
	0,34	19,18	14,77	15,91	10,39	11,85
	0,36	20,19	15,52	16,73	10,90	12,43
	0,38	21,20	16,27	17,56	11,43	13,03
	0,40	22,21	17,04	18,39	11,96	13,63
	0,42	23,22	17,81	19,23	12,50	14,24
	0,44	24,23	18,61	20,07	13,05	14,86
	0,46	25,24	19,41	20,92	13,60	15,49
	0,48	26,26	20,23	21,79	14,16	16,13
	0,50	27,28	21,07	22,66	14,73	16,79
	0,52	28,32	21,93	23,55	15,31	17,46
	0,54	29,36	22,80	24,46	15,90	18,15
	0,56	30,41	23,70	25,38	16,51	18,86
	0,58	31,47	24,62	26,32	17,14	19,59
	0,60	32,54	25,56	27,28	17,79	20,34
	0,62	33,63	26,53	28,26	18,46	21,11
	0,64	34,74	27,52	29,27	19,15	21,90
	0,66	35,86	28,56	30,31	19,88	22,73
	0,68	36,99	29,62	31,38	20,63	23,59
	0,70	38,15	30,73	32,47	21,42	24,48
	0,72	39,33	31,87	33,61	22,25	25,41
	0,74	40,53	33,07	34,79	23,12	26,40
	0,76	41,76	34,32	36,02	24,04	27,43
	0,78	43,02	35,63	37,29	25,02	28,53
	0,80	44,31	37,01	38,65	26,06	29,71
	0,82	45,63	38,49	40,05	27,19	30,98
	0,84	47,00	40,05	41,55	28,42	32,36
	0,86	48,41	41,73	43,15	29,77	33,88
	0,88	49,87	43,55	44,87	31,27	35,56
	0,90	51,39	45,53	46,73	32,97	37,45
	0,92	52,96	47,69	48,77	34,95	39,61
	0,94	54,58	50,14	51,04	37,36	42,15
	0,96	56,27	52,92	53,59	40,50	45,30
	0,98	58,09	56,16	56,52	45,49	49,77

Tablica 9. α -t vrijednosti za uzorke pri 365 °C

T / °C	Konverzija α	Vrijeme / min				
		UZORAK				
		PEG	PEO1	PEO3	PEO10	PEO50
365	0,02	1,60	1,95	1,51	1,51	1,66
	0,04	2,99	3,10	2,51	2,15	2,37
	0,06	4,20	4,02	3,35	2,63	2,93
	0,08	5,27	4,83	4,11	3,06	3,42
	0,10	6,25	5,57	4,82	3,47	3,87
	0,12	7,17	6,25	5,49	3,85	4,30
	0,14	8,05	6,91	6,15	4,23	4,72
	0,16	8,89	7,54	6,78	4,60	5,14
	0,18	9,72	8,17	7,42	4,96	5,55
	0,20	10,52	8,78	8,04	5,32	5,96
	0,22	11,30	9,40	8,65	5,69	6,37
	0,24	12,08	10,00	9,27	6,05	6,78
	0,26	12,83	10,62	9,89	6,41	7,19
	0,28	13,59	11,23	10,50	6,78	7,60
	0,30	14,34	11,84	11,12	7,15	8,02
	0,32	15,09	12,46	11,75	7,53	8,44
	0,34	15,83	13,08	12,38	7,91	8,87
	0,36	16,56	13,72	13,01	8,29	9,30
	0,38	17,30	14,35	13,65	8,67	9,74
	0,40	18,03	15,00	14,30	9,06	10,19
	0,42	18,77	15,66	14,96	9,45	10,64
	0,44	19,51	16,33	15,62	9,85	11,10
	0,46	20,25	17,01	16,29	10,26	11,57
	0,48	20,99	17,71	16,98	10,67	12,05
	0,50	21,74	18,42	17,67	11,10	12,55
	0,52	22,50	19,14	18,38	11,53	13,05
	0,54	23,26	19,88	19,11	11,98	13,57
	0,56	24,03	20,65	19,85	12,44	14,10
	0,58	24,81	21,43	20,61	12,91	14,65
	0,60	25,61	22,23	21,39	13,40	15,22
	0,62	26,42	23,06	22,19	13,91	15,80
	0,64	27,25	23,92	23,02	14,44	16,41
	0,66	28,10	24,82	23,88	14,99	17,04
	0,68	28,98	25,74	24,76	15,56	17,69
	0,70	29,88	26,70	25,69	16,16	18,38
	0,72	30,81	27,71	26,67	16,80	19,09
	0,74	31,78	28,76	27,68	17,47	19,85
	0,76	32,78	29,88	28,75	18,18	20,65
	0,78	33,83	31,06	29,89	18,93	21,50
	0,80	34,92	32,32	31,09	19,75	22,41
	0,82	36,09	33,67	32,39	20,63	23,39
	0,84	37,33	35,13	33,80	21,59	24,46
	0,86	38,66	36,73	35,33	22,65	25,63
	0,88	40,14	38,49	37,04	23,85	26,93
	0,90	41,80	40,47	38,97	25,22	28,39
	0,92	43,72	42,73	41,21	26,85	30,08
	0,94	46,00	45,33	43,90	28,87	32,12
	0,96	48,82	48,45	47,24	31,64	34,79
	0,98	52,66	52,51	51,74	36,56	39,16

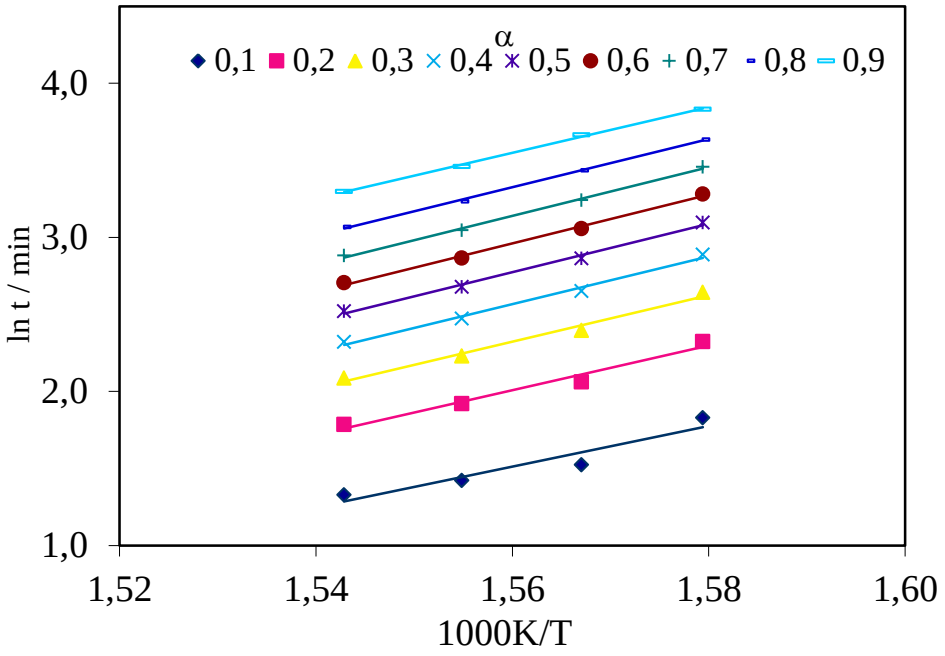
Tablica 10. α -t vrijednosti za uzorke pri 370 °C

T / °C	Konverzij α	Vrijeme / min				
		UZORAK				
		PEG	PEO1	PEO3	PEO10	PEO50
370	0,02	1,15	1,51	1,17	1,26	1,27
	0,04	2,20	2,36	1,93	1,76	1,80
	0,06	3,14	3,06	2,60	2,14	2,21
	0,08	3,96	3,66	3,20	2,49	2,57
	0,10	4,75	4,22	3,78	2,81	2,90
	0,12	5,50	4,75	4,33	3,12	3,21
	0,14	6,22	5,25	4,87	3,42	3,51
	0,16	6,91	5,75	5,39	3,71	3,81
	0,18	7,59	6,24	5,90	4,01	4,11
	0,20	8,26	6,72	6,40	4,30	4,40
	0,22	8,90	7,20	6,91	4,59	4,70
	0,24	9,52	7,68	7,41	4,89	4,99
	0,26	10,13	8,16	7,90	5,18	5,28
	0,28	10,75	8,64	8,40	5,48	5,58
	0,30	11,37	9,13	8,90	5,78	5,88
	0,32	11,99	9,62	9,40	6,09	6,18
	0,34	12,62	10,11	9,91	6,39	6,48
	0,36	13,24	10,62	10,42	6,71	6,79
	0,38	13,87	11,12	10,93	7,02	7,11
	0,40	14,50	11,63	11,45	7,34	7,43
	0,42	15,14	12,15	11,97	7,67	7,75
	0,44	15,78	12,68	12,51	7,99	8,08
	0,46	16,43	13,21	13,05	8,32	8,42
	0,48	17,09	13,76	13,60	8,66	8,76
	0,50	17,75	14,31	14,16	9,00	9,12
	0,52	18,42	14,88	14,73	9,35	9,48
	0,54	19,10	15,46	15,31	9,71	9,86
	0,56	19,80	16,06	15,91	10,08	10,24
	0,58	20,51	16,67	16,53	10,46	10,64
	0,60	21,23	17,29	17,16	10,85	11,05
	0,62	21,96	17,94	17,81	11,26	11,47
	0,64	22,72	18,61	18,48	11,69	11,90
	0,66	23,49	19,30	19,19	12,13	12,36
	0,68	24,29	20,02	19,92	12,59	12,83
	0,70	25,11	20,77	20,68	13,08	13,32
	0,72	25,96	21,53	21,48	13,58	13,84
	0,74	26,85	22,32	22,32	14,12	14,38
	0,76	27,77	23,16	23,22	14,69	14,97
	0,78	28,74	24,04	24,16	15,30	15,59
	0,80	29,76	25,00	25,18	15,96	16,25
	0,82	30,85	26,02	26,28	16,66	16,97
	0,84	32,04	27,13	27,48	17,43	17,75
	0,86	33,34	28,37	28,81	18,28	18,61
	0,88	34,78	29,74	30,30	19,24	19,56
	0,90	36,42	31,28	32,03	20,34	20,63
	0,92	38,30	33,07	34,07	21,64	21,88
	0,94	40,48	35,15	36,56	23,26	23,41
	0,96	43,16	37,72	39,78	25,51	25,45
	0,98	47,00	41,49	44,60	29,69	29,06

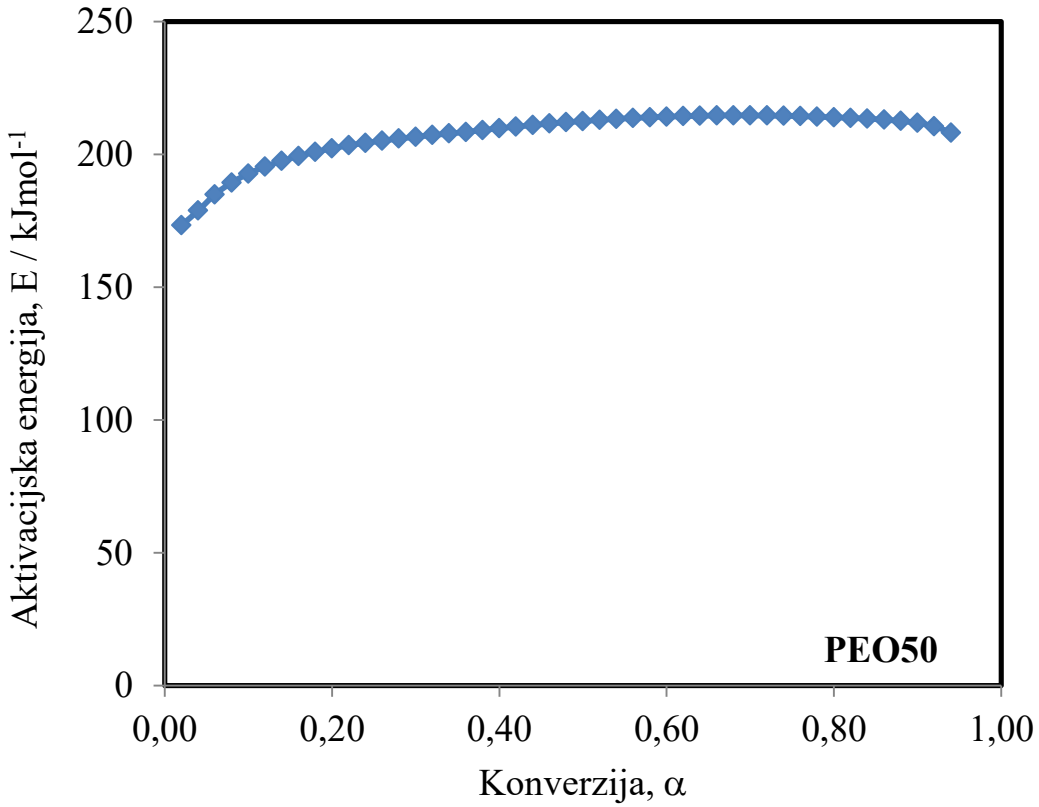
Tablica 11. α-t vrijednosti za uzorke pri 375 °C

T / °C	Konverzija α	Vrijeme / min				
		UZORAK				
		PEG	PEO1	PEO3	PEO10	PEO50
375	0,02	1,24	0,91	0,94	1,00	0,99
	0,04	2,22	1,46	1,45	1,37	1,39
	0,06	3,07	1,91	1,89	1,66	1,68
	0,08	3,82	2,31	2,27	1,92	1,93
	0,10	4,51	2,67	2,63	2,16	2,17
	0,12	5,15	3,01	2,98	2,39	2,40
	0,14	5,77	3,34	3,32	2,61	2,61
	0,16	6,37	3,66	3,65	2,82	2,83
	0,18	6,95	3,98	3,99	3,04	3,04
	0,20	7,52	4,29	4,32	3,25	3,25
	0,22	8,08	4,60	4,65	3,47	3,46
	0,24	8,63	4,91	4,98	3,68	3,68
	0,26	9,18	5,22	5,31	3,90	3,89
	0,28	9,73	5,52	5,64	4,11	4,11
	0,30	10,27	5,84	5,98	4,33	4,33
	0,32	10,81	6,15	6,31	4,55	4,54
	0,34	11,35	6,47	6,65	4,78	4,77
	0,36	11,89	6,79	7,00	5,00	4,99
	0,38	12,43	7,12	7,34	5,23	5,21
	0,40	12,97	7,45	7,69	5,46	5,43
	0,42	13,52	7,79	8,05	5,69	5,66
	0,44	14,06	8,14	8,41	5,92	5,89
	0,46	14,61	8,49	8,78	6,16	6,13
	0,48	15,17	8,85	9,16	6,40	6,37
	0,50	15,74	9,22	9,54	6,65	6,61
	0,52	16,31	9,60	9,93	6,91	6,86
	0,54	16,89	9,98	10,33	7,17	7,12
	0,56	17,52	10,38	10,74	7,44	7,39
	0,58	18,16	10,79	11,15	7,72	7,66
	0,60	18,81	11,22	11,58	8,01	7,95
	0,62	19,46	11,66	12,02	8,31	8,24
	0,64	20,12	12,11	12,47	8,62	8,55
	0,66	20,79	12,58	12,93	8,95	8,87
	0,68	21,49	13,07	13,41	9,29	9,20
	0,70	22,20	13,58	13,91	9,65	9,55
	0,72	22,96	14,13	14,44	10,03	9,92
	0,74	23,74	14,70	15,01	10,44	10,30
	0,76	24,52	15,31	15,61	10,86	10,72
	0,78	25,34	15,96	16,25	11,32	11,16
	0,80	26,23	16,66	16,93	11,81	11,63
	0,82	27,19	17,42	17,66	12,35	12,14
	0,84	28,22	18,25	18,47	12,94	12,69
	0,86	29,35	19,17	19,36	13,59	13,31
	0,88	30,61	20,20	20,37	14,32	14,00
	0,90	32,05	21,38	21,53	15,17	14,80
	0,92	33,73	22,76	22,91	16,18	15,74
	0,94	35,75	24,43	24,59	17,45	16,94
	0,96	38,35	26,57	26,82	19,23	18,64
	0,98	42,18	30,26	30,83	22,80	21,99

Crtanjem ovisnosti *lnt* nasuprot *1/T* (jednadžba (16)) za svaki *α=konst.* i primjenom linearne regresijske analize dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagibâ odredi aktivacijska energija za određenu konverziju. Izokonverzijski pravci za PEO50 prikazani su na slici 11, a ovisnost *E* o *α* na slici 12. Prosječne vrijednosti aktivacijskih energija dobivenih *model-free* izokonverzijskom metodom (MF) prikazani su u tablici 12.



Slika 11. Primjena integralne *model-free* izokonverzijske metode na razgradnju PEO50

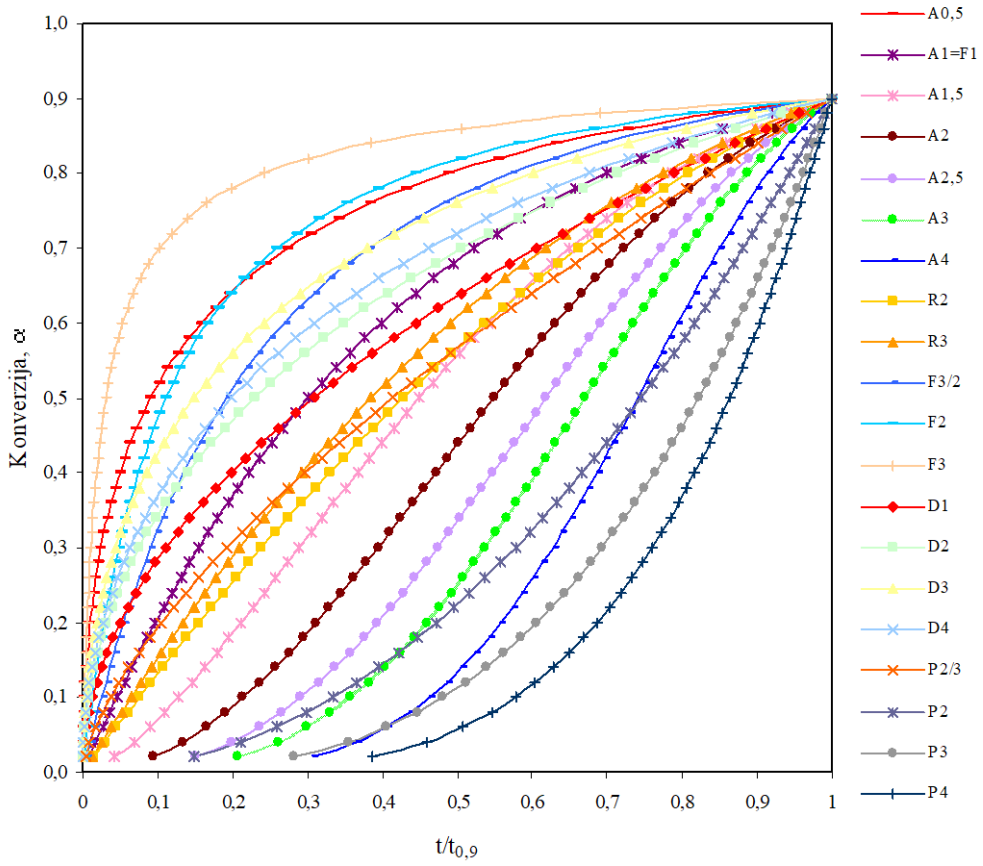


Slika 12. Ovisnost aktivacijske energije procesa izotermne toplinske razgradnje PEO50 izračunata integralnom *model-free* izokonverzijskom metodom o konverziji

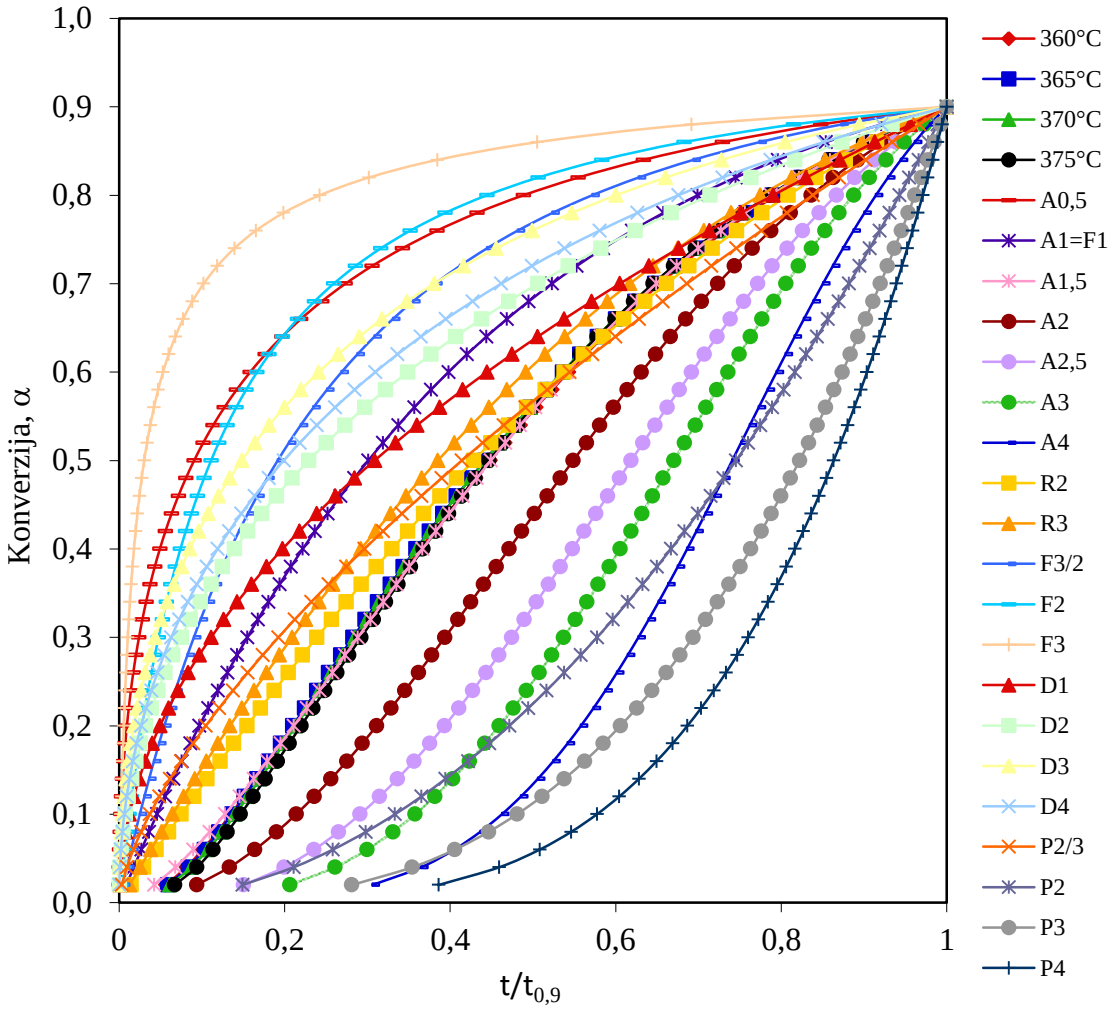
Za određivanje $g(\alpha)$, a posljedično i A, procesa izotermne razgradnje uzoraka koriste se krivulje reduciranog vremena (RTP). Konstruirane su eksperimentalne RTP krivulje pri 360, 365, 370 i 375 °C (slika 14) i uspoređene s RTP krivuljama teorijskih kinetičkih modela (tablica 1) prikazanih na slici 13. Iz slike 14 je vidljivo da su eksperimentalne RTP krivulje po obliku najsličnije Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu, *Am* (m>1), $g(\alpha) = \left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1/m}$. Uvrštavanjem izraza za $g(\alpha)$ u opću kinetičku jednadžbu (17) te logaritmiranjem dobije se:

$$\ln t = \frac{1}{m}\ln\left[-\ln(1-\alpha)\right] - \ln k \qquad (20)$$

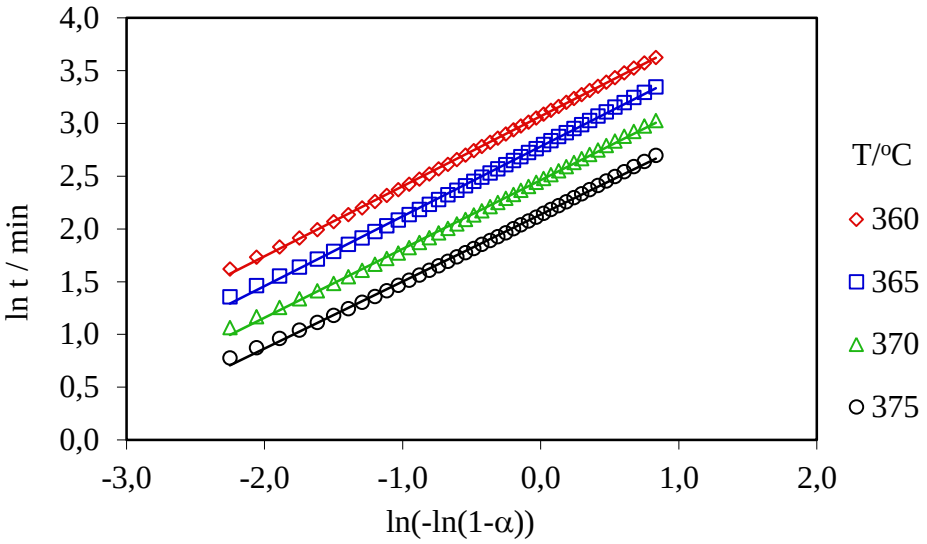
Jednadžba (20) je linearna pa se parametar *m* izračunava iz nagiba pravca *lnt* nasuprot *ln[-ln(1-α)]* za svaku izotermu (slika 15). Na slici 16 uspoređene su izračunate RTP krivulje (Model) s eksperimentalnim RTP krivuljama za PEO50. Crtanjem ovisnosti *(-ln k)* nasuprot *1/T* dobiju se pravci (slika 17) iz čijih se nagiba izračunaju aktivacijske energije, a iz odsječka na ordinati *lnA*, predeksponencijalni faktor. Rezultati RTP analize za PEO50 i sve ostale uzorke prikazani su u tablici 12.



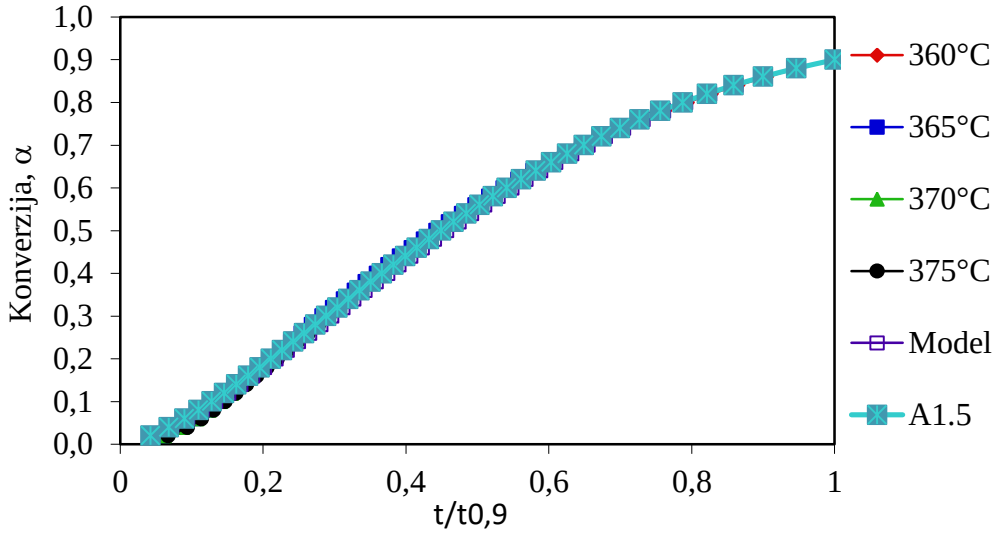
Slika 13. RTP krivulje odabranih teorijskih kinetičkih modela



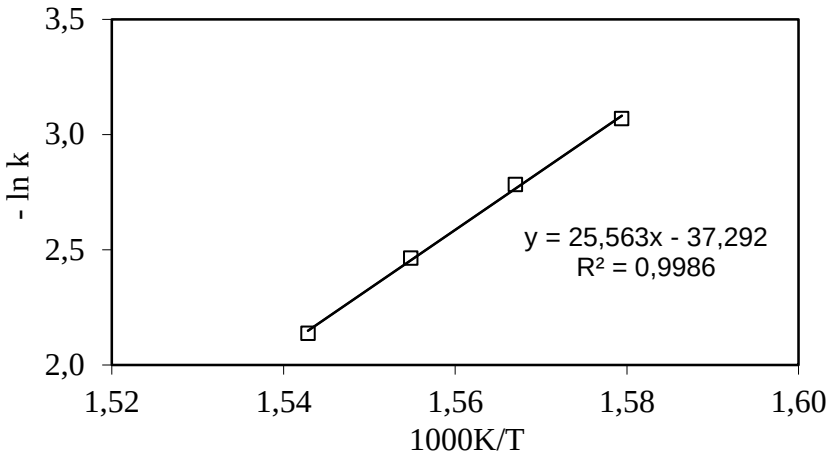
Slika 14. Usporedba eksperimentalnih i teorijskih RTP krivulja za PEO50



Slika 15. Grafičko određivanje parametra *m* za PEO50

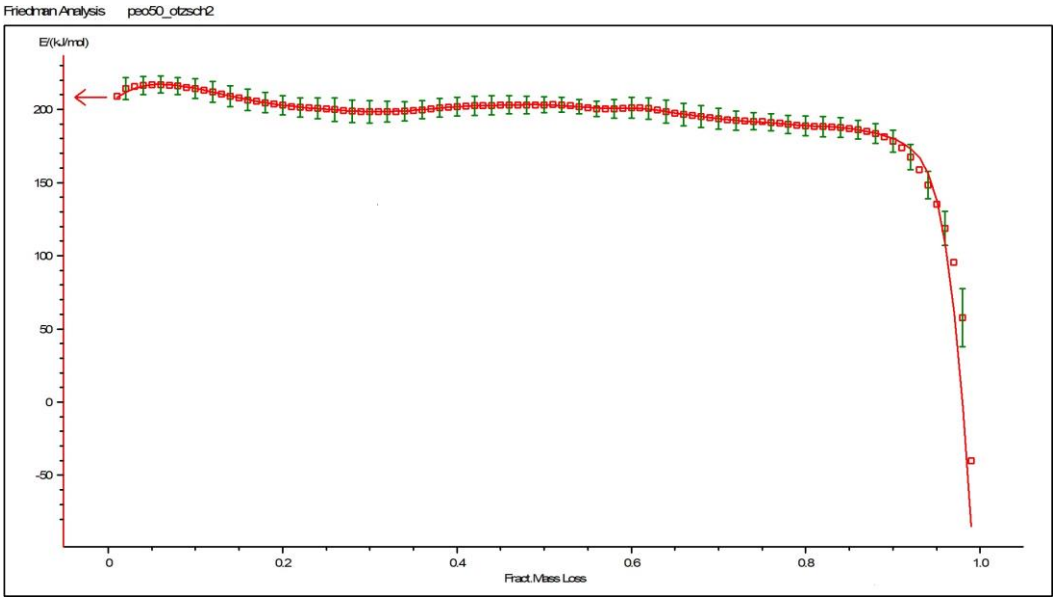


Slika 16. Usporedba eksperimentalnih i izračunatih RTP krivulja (Model) za PEO50



Slika 17. Ovisnost –ln k o 1/T za PEO50

Kinetička analiza procesa izotermne toplinske razgradnje uzoraka određeni su i primjenom Netzsch Thermokinetics programa. *Model-free* izokonverzijskom Friedmanovom metodom određena je aktivacijska energija (E) (slika 18) i njena ovisnost o konverziji (α), čime je tvrđeno da u širokom području konverzija aktivacijska energija (E) neznatno ovisi o konverziji, što ukazuje na jednostupanjski proces razgradnje. Prosječna vrijednost aktivacijske energije dobivene primjenom Netzch Thermokinetics programa za sve uzorke prikazana je u tablici 12.



Slika 18. Određivanje ovisnosti E o α Friedmanovom *model-free* metodom za PEO50

Primjenom linearne regresijske analize u programu Netzch Thermokinetics proveden je *F*-test za sve uzorke. *F*-testom su uspoređeni statistički kinetički modeli s eksperimentalnim podacima. Statistički kinetički modeli postavljeni su na skup eksperimentalnih podataka, kako bi se utvrdio kinetički model koji najbolje opisuje eksperimentalne podatke. *F*-test za uzorak PEO50 prikazan je na slici 19.

F-TEST ON FIT-QUALITY

#	Code	Fexp	Fcrit(0.95)	f-act	Type 1 T
1	s:	1.13	1.03	12913	An
2	s:	1.40	1.03	12912	Cn B
3	s:	1.41	1.03	12913	C1 B
4	s:	7.41	1.03	12913	Fn
5	s:	7.42	1.03	12914	R2
6	s:	13.48	1.03	12914	R3
7	s:	47.95	1.03	12914	A2
8	s:	59.90	1.03	12914	F1
9	s:	87.54	1.03	12914	D1
10	s:	153.72	1.03	12914	D1F
11	s:	160.39	1.03	12914	D2
12	s:	177.83	1.03	12914	A3
13	s:	202.38	1.03	12914	D4
14	s:	257.93	1.03	12914	D3F
15	s:	294.96	1.03	12914	D3
16	s:	362.86	1.03	12914	F2
17	s:	519.32	1.03	12914	B1

Slika19. F-test za testirane kinetičke modele za uzorak PEO50

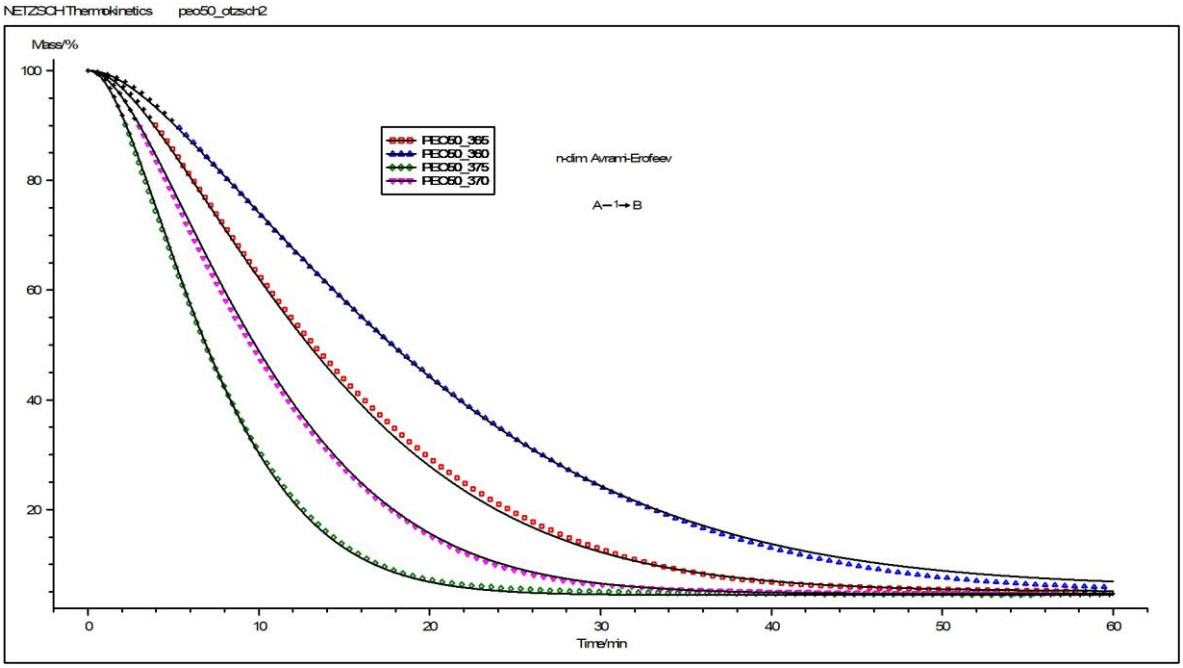
Iz slike 19 vidljivo je da proces najbolje opisuje Avrami-Erofeev kinetički model (*A*n) Vrijednosti kinetičkih parametara za uzorak PEO50 prikazani su na slici 20. Rezultati za ostale uzorke su prikazani u tablici 12.

PARAMETERS AND STANDARD DEVIATIONS

#	Parameter	Initial Val.	Optimum Val.	Minimum	Maximum	Sign	t*Std.Dev.
0	log A1/s^-1	13.3556	13.5503				9.6334E-3
1	E1 kJ/mol	199.2775	201.6882			+	0.1166
2	Dimension 1	1.3844	1.4228			+	2.6783E-3
3	Mass Loss1/%	-94.9129	-94.9129				constant
4	Mass Loss2/%	-94.1832	-94.1832				constant
5	Mass Loss3/%	-95.5953	-95.5953				constant
6	Mass Loss4/%	-95.3601	-95.3601				constant

Slika 20. Kinetički parametri za uzorak PEO50 dobiveni lineranom regresijskom analizom

Na slici 21 prikazane su eksperimentalne krivulje gubitka mase u ovisnosti o vremenu dobivene izotermnom termogravimetrijskom razgradnjom (pune linije) za uzorak PEO50 te njihova usporedba s izračunatim podatcima.



Slika 21. NETZSCH analiza izotermne razgradnje: usporedba izračunatih i eksperimentalnih podataka (pune linije)

Slika 21 pokazuje vrlo dobro podudaranje izračunatih i eksperimentalnih podataka kao potvrdu ranijeg zaključka o *A*n modelu kao najvjerojatnijem modelu za kinetičko opisivanje procesa izotermne razgradnje.

Tablica 12. Rezultati kinetičke analize za sve uzorke primjenom različitih metoda analize.

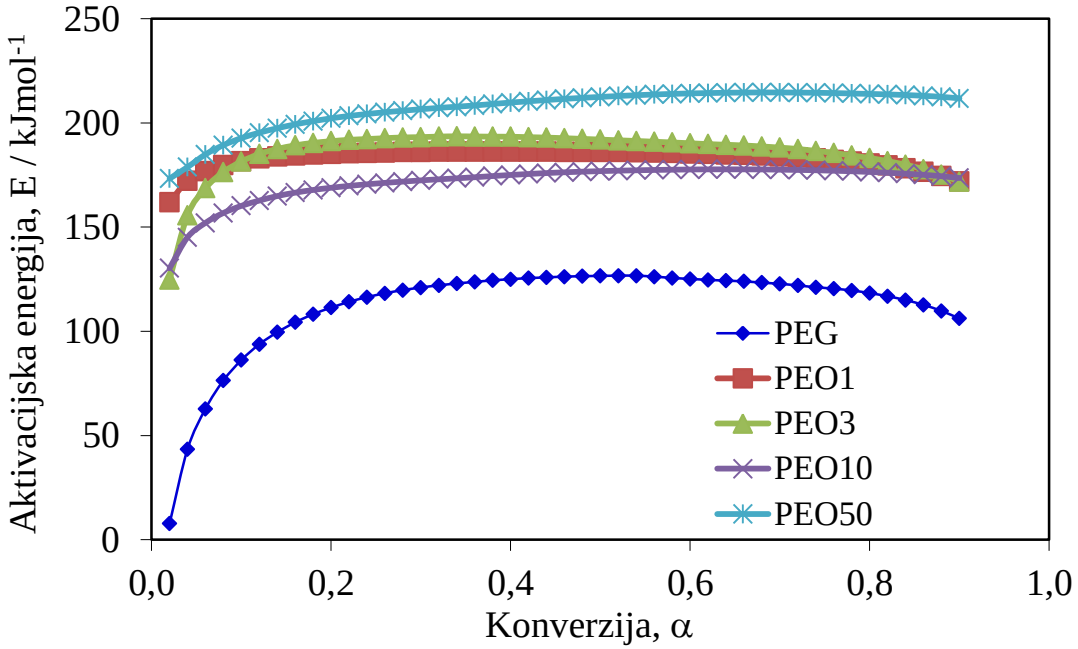
UZORAK		**METODA ANALIZE**			
		MF	**RTP**	**Netzsch-Friedman**	**Netzch**
PEG	E / kJmol^{-1}	117,5	120,9	103,7	114,7
	ln A / s^{-1}	-	19,49	-	14,23
	r^2	0,97572	0,99627	-	-
	f(α)	-	A1,55	-	A1,42
PEO1	E / kJmol^{-1}	183,0	182,9	171,9	173,9
	ln A / s^{-1}	-	31,38	-	25,62
	r^2	0,93455	0,99970	-	-
	f(α)	-	A1,49	-	A1,65
PEO3	E / kJmol^{-1}	187,5	187,1	169,2	176,2
	ln A / s^{-1}	-	32,17	-	25,34
	r^2	0,97541	0,99947	-	-
	f(α)	-	A1,46	-	A1,47
PEO10	E / kJmol^{-1}	173,9	176,1	191,4	196,9
	ln A / s^{-1}	-	30,5	-	30,36
	r^2	0,99618	0,99906	-	-
	f(α)	-	A1,53	-	A1,40
PEO50	E / kJmol^{-1}	209,5	212,5	198,1	201,7
	ln A / s^{-1}	-	37,29	-	30,75
	r^2	0,99882	0,99900	-	
	f(α)	-	A1,53	-	A1,42

4. RASPRAVA

Provedena je izotermna toplinska razgradnja poli(etilen-oksida) različitih molekulnih masa (PEG, PEO1, PEO3, PEO10 i PEO50) pri 360, 365, 370 i 375˚C u struji dušika. Brzina zagrijavanja od početne temperature od 50 °C do temperature izotermne razgradnje iznosila je 100 $^{o}Cmin^{-1}$. Toplinska razgradnja je provedena uređaju koji se naziva termogravimetar. Nakon procesa termogravimetrijske analize uzoraka PEG, PEO1, PEO3, PEO10 i PEO50 dobivene su eksperimentalne TG krivulje ovisnosti mase (%) o vremenu (min). Utvrđeno je da se ostatna masa uzorka smanjuje povećanjem temperature izotermne razgradnje

Kinetička analiza započela je primjenom linearne integralne *model-free* (MF) izokonverzijske metode koja se temelji na eksperimentalnim termogravimetrijskim podatcima pri zadanim temperaturama gdje su postignute odabrane konverzije, tzv. α-*t* vrijednosti. Iz tablica 8-11 u kojima je prikazana ovisnost konverzija-vrijeme utvrđeno je da je za određeni uzorak povećanjem temperature izotermne razgradnje potrebno kraće vrijeme za postizanje određene konverzije.

Primjenom linearne integralne *model-free* izokonverzijske metode dobivene su vrijednosti aktivacijske energije i njihova ovisnost o konverziji. Na temelju grafičkih prikaza ovisnosti aktivacijska energija-konverzija za sve uzorke utvrđeno je da kod svih uzoraka aktivacijska energija u širokom potručju konverzija ne ovisi o konverziji što ukazuje na jednostupanjski proces izotermne toplinske razgradnje ispitivanih uzoraka. Primjer ovisnosti aktivacijska energija-konverzija prikazan je na slici 12 za uzorak PEO50, dok je za sve uzorke to prikazano na slici 22.



Slika 22. Ovisnost aktivacijske energije procesa izotermne toplinske razgradnje izračunata integralnom *model-free* izokonverzijskom metodom o konverziji za sve ispitivane uzorke

Određivanje kinetičkog modela procesa izotermne razgradnje uzorka provedeno je primjenom krivulja reduciranog vremena (RTP). Uspoređene su RTP krivulje teorijskih kinetičkih modela s konstruiranim eksperimentalnim RTP krivuljama pri 360, 365, 370 i 375 °C. Primjer usporedbe RTP krivulja teorijskih kinetičkih modela s konstruiranim eksperimentalnim RTP krivuljama prikazan je na slici 14 za uzorak PEO50. Utvrđeno je jako dobro podudaranje s teorijskim kinetičkim modelom A1.5 koji najbolje opisuje provedeni proces izotermne toplinke razgradnje. Iz eksperimentalnih podataka izračunat je stvarni kinetički model i ustanovljeno je još bolje podudaranje izračunatog kinetičkog modela s eksperimentalnim krivuljama. Rezultati za sve uzorke su prikazani u tablici 12. Primjenom RTP metode analize izračunate su vrijednosti aktivacijske energije koje se jako dobro podudaraju s već izračunatim aktivacijskim energijama primjenom tzv. *model-free* izokonverzijske metode. Ovako dobiveni podaci prikazani su za sve uzorke u tablici 12.

Kinetička analiza procesa izotermne ragradnje poli(etilen-oksida) provedena je i primjenom Netzch Thermokinetics programa. *Model-free* izokonverzijskom Friedmanovom metodom ugrađenom u ovaj program, određena je aktivacijska energija i njena ovisnost o temperaturi. Primjer za uzorak PEO50 prikazan je na slici 18, a za ostale uzorke su rezultati prikazani u tablici 12. Linearnom regresijskom analizom u istoimenom programu određene su vrijednosti aktivacijske energije i kinetički model koji su prikazani na slici 20 za uzorak PEO50. *F*-testom je utvrđeno da je Avrami-Erofee kinetički model koji najbolje opisuje provođeni proces za sve ispitivane uzorke. Rezultati za sve uzorke su također prikazani u tablici 12.

Podaci dobiveni linearnom integralnom *model-free* izokonverzijskom metodom, metodom primjene krivulja reduciranog vremena (RTP) i podaci dobiveni u Netzch Thermokinetics programu prikazani u tablici 12 jako se dobro podudaraju, što ukazuje na ispravnost postupka kinetičke analize.

5. ZAKLJUČAK

1. Provedena je izotermna razgradnja uzoraka poli(etilen-oksida) različitih molekulnih masa pri četiri različite temperature u trajanju od 60 minuta.
2. Kinetički parametri dobiveni linearnom integralnom *model-free* izokonverzijskom metodom, metodom krivulja reduciranog vremena (RTP) te primjenom Netzch Thermokinetics programa jako se dobro podudaraju što ukazuje na ispravnost postupka kinetičke analize.
3. Proces izotermne toplinske razgradnje svih ispitivanih uzoraka poli(etilen-oksida) je jednostupanjski proces koji se najbolje može opisati Avrami-Erofeevim kinetičkim modelom.

6. LITERATURA

1. URL: https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf (21.9.2018.)

2. *M. Erceg*, Prerada plastike i gume_predavanja_PPT, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2015.

3. *B. Andričić*, Polimerni materijali, predavanje, PPT, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.

4. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Polymer (7.9.2018.)

5. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Plastomer (7.9.2018.)

6. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Duromer (7.9.2018.)

7. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Elastomer (8.9.2018.)

8. *A.A. Rashid*, Ebb 220/3 Engineering Polymer, PPT, School of Materials and Mineral Resources Engineering, Malaysia, 2013.

9. *LJ. Kratofil Krehula*, Polimerno inženjerstvo, predavanje, PPT, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017/2018.

10. I. Šoljić Jerbić: Primjena polimera u farmaceutskoj industriji, Kem. Ind. 66 (9-10) (2017) 505−518

11. N. Morgan, Polymers and Plastics in *Chemistry in Action: The Molecules of Everyday Life*. New York, NY: Oxford University Press, 1995, str. 94-107.

12. *French, Alister C.; Thompson, Amber L.; Davis, Benjamin G*. "High Purity Discrete PEG Oligomer Crystals Allow Structural Insight" (PDF). Angewandte Chemie International Edition. 48: (2009) (7): 1248–1252.

13. *F.E. Bailey, J.V. Koleske*, Introduction, Polymerization of ethylene oxide in Poly(ethylene oxide). Academic Press, New York, 1976, str. 1-22.

14. URL: https://www.drugs.com/inactive/polyethylene-glycol-400-272.html (8.9.2018.)

15. *M. Jakić*, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-

klorid)/poli(etilen-oksid), Doktorski rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2014, str. 7.

16. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010, str. 1, 74-81, 157-164, 210

17. *M. M. Crowley et al.*, Stability of polyethylene oxide in matrix tablets prepared by hot-melt extrusion, Biomater., 23: (2002) 4241-4248.

18. *N. S. Vrandečić et al.*, Kinetic analysis of thermal degradation of poly (ethylene glycol) and poly (ethylene oxide) of different molecular weight, Thermochim. Acta 498 (2010) 71–80.

19. M. Erceg, Struktura i svojstva polimera-priručnik za labaratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2015, str. 100.

20. *M. Erceg*, Modificiranje svojstva biorazgradivog poli(3-hidroksibutirata), Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007, str. 29-32, 39-41.

21. *S. Vyazovkin, C. A. Wight,* Kinetics in Solids, Annu. Rev. Phys. Chem. 48 (1997) 125-149.

22. *K. Pielichowski, J.Njuguna,* Thermal Degradation of Polymeric Materials, Rapra Technology Limited, Shawbury, 2005, str. 40.

23. *S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N.Sbirrazzuoli,* ICTAC Kinetic Committee recommendations for performing kinetic conputations, Thermochim. Acta 520 (2011) 1-19.